

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**X-IŞINLARI TOZ  
KIRINIMI İLE KRİSTAL  
YAPILARIN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Burcu ÇAKMAK**

**Tezi Yöneten  
Yrd. Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Aralık 2010  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**X-IŞINLARI TOZ  
KİRİNİMİ İLE KRİSTAL  
YAPILARIN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Burcu ÇAKMAK**

**Tezi Yöneten  
Yrd. Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Aralık 2010  
KAYSERİ**

Yrd. Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN danışmanlığında Burcu ÇAKMAK tarafından hazırlanan “X-Işınlari Toz Kırımını İle Kristal Yapıların İncelenmesi” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

09/12/ 2010

**JÜRİ:**

Başkan : Doç. Dr. Mehmet ARI

Üye : Doç. Dr. Fevziye YAŞUK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN

**ONAY:**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 04.01.2011.. tarih ve 2011/01 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

04.01.2011



Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

**TEŞEKKÜR**

‘Bir ilaç etken maddesi Paroksetin HCL’nin X-ışınları toz kırınımı metodu ile kristal yapısının araştırılması’ konulu tez çalışmasının seçiminde, yürütülmesinde, sonuçlandırılmasında ve sonuçlarının değerlendirilmesinde maddi manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN’e teşekkür ederim.

Tez çalışmamız sırasında Paroksetin HCL etken maddesini temin eden ARİS firmasına ve Sayın Tefvik Halat’a ve teze örnek olması amacıyla koyduğumuz diğer numunelerin kırınım deseni verilerini elde etmemde yardımcı olan Sayın Altınay Boyraz’a teşekkürlerimi sunarım. Paroksetin HCL ile ilgili bilgi toplamamda yardımcı olan Tıp Fakültesi yüksek lisans öğrencisi Sayın Ahmet Çalışır’a teşekkür ederim.

Ayrıca beni yetiştiren bütün hocalarıma ve maddi manevi desteğini esirgemeyip, tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan sevgili anneme ve babama en içten minnetlerimi sunarım.

## X-IŞINLARI TOZKIRINIMI İLE KRİSTAL YAPILARIN İNCELENMESİ

**Burcu ÇAKMAK**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2010**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN**

### ÖZET

Bazı antidepresan ilaçların etken maddesi olan Paroksetin HCL'nin kristal yapısı X-ışını toz kırınımı yöntemi ile incelendi. Paroksetin HCL'nin X-ışını toz difraksiyon deseni Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Bruker AxS D8 Advance marka X-ışınları toz difraktometresinde (XRD)  $\text{CuK}_\alpha$  radyasyonu ile alındı. Difraksiyon açıları ( $2\theta$ ), iki komşu ve paralel atom düzlemleri arasındaki mesafe ( $d_{hkl}$ ) ve piklerin bağıl şiddetleri (I) belirlendi. Numunenin bu toz kırınım deseni verilerinden yararlanarak analitik yöntem ve TREOR90 bilgisayar programı yardımıyla numunenin kristal sistemi ve latis parametreleri tayin edildi.

Analitik yöntem sonucunda numunemizin kristal sistemi monoklinik ve birim hücre parametreleri  $a=13,8509\text{Å}$ ,  $b=10,3213\text{Å}$ ,  $c=13,1484\text{Å}$ ,  $\beta=103,814^\circ$  olarak tespit edildi. TREOR90 bilgisayar programıyla ise kristal sistemi monoklinik ve birim hücre parametreleri  $a=14,5050\pm 0,0004\text{Å}$ ,  $b=10,1819\pm 0,0004\text{Å}$ ,  $c=13,0470\pm 0,0004\text{Å}$ ,  $\beta=106,840^\circ$  olarak elde edildi. Bilgisayar programı TREOR90 ve analitik yöntem sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu sonucuna varıldı.

**Anahtar kelimeler:** Toz kırınım metodu, kristal yapı, Paroksetin HCL, X-ışınları.

## EXAMINING CRYSTAL STRUCTURE BY X-RAYS POWDER DIFFRACTION

**Burcu ÇAKMAK**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M. Sc. Thesis, December 2010**

**Thesis Supervisor: Assistant Professor Sevim TÜRKTEKİN**

### ABSTRACT

Crystal structure of paroxetine HCL active ingredient of some antidepressant drugs is examined by powder diffraction method. Powder diffraction design of paroxetine HCL was taken by  $\text{CuK}_\alpha$  radiation in Bruker AxsD8 Advance trade marked X-ray powder diffractometer (XRD) that is in Erciyes University Technology research and application center. Diffraction angles ( $2\theta$ ), distance between two adjacent and parallel atomic planes ( $d_{hkl}$ ) and relative strengths of peaks (I) are determined. Crystal structure and lattice parameters are defined through analytical method and TREOR90 computer program thanks to powder diffraction design data of the sample.

As a result of analytical method our sample's crystal system monoclinic and unit cell parameters are determined as  $a=13,8509\text{Å}$ ,  $b=10,3213\text{Å}$ ,  $c=13,484\text{Å}$ ,  $\beta=103,814^\circ$ . Crystal system monoclinic and unit cell parameters are determined as  $a=14,5050\pm 0,0004\text{Å}$ ,  $b=10,1819\pm 0,0004\text{Å}$ ,  $c=13,0470\pm 0,0004\text{Å}$ ,  $\beta=106,840^\circ$  by TREOR90 computer program. It is decided that TREOR90 computer program and analytical method are compatible.

**Keywords:** powder diffraction method, crystal structure, Paroxetine HCL, X-rays.

**İÇİNDEKİLER**

TEŞEKKÜR .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ .....	1
2. BÖLÜM	
X-IŞINLARININ ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİ .....	2
2.1. Giriş.....	2
2.2. X-Işınlarının Kullanım Alanları.....	2
2.3. X-Işınlarının Elde Edilmesi .....	3
2.4. Sürekli Spektrum.....	5
2.5. Karakteristik Spektrum.....	7
2.6. X-Işınlarının Soğurulması .....	10
2.7. X-ışınlarının Süzülmesi .....	11
2.8. X-Işınlarının Tespit Edilmesi.....	12
3. BÖLÜM	
KRİSTALLER.....	14
3.1. Kristal Yapı.....	14
3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri .....	15
3.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....	16
3.4. Bragg Kanunu .....	18
3.5. X-Işınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması.....	21

3.6. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması .....	23
3.7. X-Işınlarının Birim Hücre Tarafından Saçılması.....	24
4. BÖLÜM	
TOZ KRİSTAL KIRINIM ÇALIŞMALARI.....	28
4.1. X-ışınları Toz Kırınım Metodu.....	28
4.2. Paroksetin HCL'nin Kullanım Alanları .....	30
4.3. Paroksetin HCL'nin Kristal Yapısının Tayini .....	31
4.4.1. Kübik Test .....	32
4.4.2. Bir Kübik Test Uygulaması .....	35
4.4.3. Tetragonal Test .....	37
4.4.4. Bir Tetragonal Test Uygulaması.....	41
4.4.5. Hekzagonal Test.....	49
4.4.6. Bir Hekzagonal Test Uygulaması .....	50
4.4.7. Rombohedral Test .....	54
4.4.8. Ortorombik Test.....	56
4.4.9. Hesse-Lipson Metodu.....	57
4.4.10. Bir Ortorombik Test Uygulaması .....	59
4.4.11. Monoklinik test .....	65
4.4.12. Triklirik Test .....	73
5. BÖLÜM	
SONUÇ VE TARTIŞMA .....	77
KAYNAKLAR.....	79
EKLER.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	84

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Krital sistemleri ve Bravais örgüleri .....	16
Tablo 4.1. Paroksetin HCL'nin toz kırınım deseni verileri.....	33
Tablo 4.2. Kübik sistem İçin $h^2 + k^2 + l^2$ değerleri.....	34
Tablo 4.3. NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 12H <sub>2</sub> O için tekrar tablosu.....	35
Tablo 4.4. Paroksetin HCL için kübik test tablosu.....	36
Tablo 4.5. NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 12H <sub>2</sub> O için kübik test tablosu.....	38
Tablo 4.6. NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 12H <sub>2</sub> O kübik test TREOR90 bilgisayar programı sonucu ....	39
Tablo 4.7. Paroksetin HCL için oran tablosu .....	42
Tablo 4.8. ZnF <sub>2</sub> için oran tablosu .....	44
Tablo 4.9. ZnF <sub>2</sub> için tetragonal test TREOR90 bilgisayar programı sonucu .....	48
Tablo 4.10. (Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> için oran tablosu.....	52
Tablo 4.11. (Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> için TREOR90 bilgisayar programı sonucu .....	55
Tablo 4.12. Paroksetin HCL için tekrar tablosu.....	58
Tablo 4.13. Fe <sub>3</sub> C numunesinin toz kırınım deseni verileri .....	59
Tablo 4.14. Paroksetin HCL için fark tablosu.....	60
Tablo 4.15. Fe <sub>3</sub> C numunesinin fark tablosu.....	62
Tablo 4.16. Fe <sub>3</sub> C için tekrar tablosu .....	63
Tablo 4.17. Fe <sub>3</sub> C için TREOR90 bilgisayar programı sonucu.....	67
Tablo 4.18. Paroksetin HCL için TREOR90 bilgisayar programı sonucu.....	74

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Elektromanyetik spektrum .....	3
Şekil 2.2.	Filamanlı kapatılmış X-ışını tüpü .....	4
Şekil 2.3.	Tatbik edilen tüp voltajının bir fonksiyonu olarak molibdenin X-ışınları spektrumu.....	6
Şekil 2.4.	X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şeması .....	8
Şekil 2.5.	35kV' da molibden spektrumu .....	9
Şekil 2.6.	Karakteristik X-ışınlarının oluşumu .....	9
Şekil 2.7.	D kalınlığındaki bir maddeden X-ışınlarının geçişi.....	10
Şekil 2.8.	Bakır radyasyonu spektrumunun bir nikel süzgeçten a)geçmeden, b)geçtikten sonraki durumlarının mukayesesi.....	12
Şekil 3.1.	Bir kristal örneği .....	14
Şekil 3.2.	Birim hücre örneği .....	15
Şekil 3.3.	Miller indisleri gösterimi için örnek bir p düzlemi.....	17
Şekil 3.4.	Düzlemdeki A ve B ardışık örgü noktalarından gerçekleşen X-ışınlarının saçılması .....	18
Şekil 3.5.	Bravais örgüleri.....	19
Şekil 3.6.	Ardışık düzlemlerden X-ışınlarının saçılması .....	20
Şekil 3.7.	X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması .....	22
Şekil 3.8.	Bir atomun X-ışınlarını saçması .....	23
Şekil 3.9.	Bir birim hücrenin yandan kesiti .....	25
Şekil 4.1.	Difraktometre.....	29
Şekil 4.2.	Toz yönteminde difraksiyon meydana getiren radyasyon konilerinin oluşumu.....	29
Şekil 4.3.	Toz fotoğrafı için deneysel geometri .....	29
Şekil 4.4.	Debye-Scherrer toz patronları. a)bakır, b)tungsten, c)çinko .....	30

Şekil 4.5. Etken maddesi Paroksetin HCL olan Paxera ilacı .....	31
Şekil 4.6. Paroksetin HCL'nin toz kırınım deseni.....	32
Şekil 4.7. Paroksetin HCL'nin açık formülü.....	32
Şekil 4.8. Paroksetin HCL için Lipson grafiği.....	58
Şekil 4.9. Ortorombik yapıya sahip bir numunenin Hesse bar grafiği .....	59
Şekil 4.10. Fe <sub>3</sub> C için farkların frekansını gösteren Lipson grafiği .....	61

## 1. BÖLÜM

### GİRİŞ

Kristal maddelerin yapı analizi birçok metotla yapılabilmektedir. Bunlardan biri de X-ışınları toz kırınımı yöntemidir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre bazı avantajları; analizi yapılacak olan maddeye zarar vermemesi, çok kısa bir sürede sonuç vermesi, küçük bir miktar numuneye ihtiyaç duyması ve numune içindeki maddelerin element değil de bileşikler halinde bulunması şeklindedir.

X-ışınları toz difraksiyonu yöntemiyle kristal yapısı bilinmeyen ve ilaç endüstrisinde kullanılan Paroksetin HCL adlı ilaç etken maddesinin, çekilen X-ışınları toz kırınım deseninden elde edilen veriler kullanılarak maddenin kristal olup olmadığı, eğer kristal ise kristal sisteminin birim hücre parametreleri (a, b, c eksen uzunlukları ile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  eksen açıları) ve difraksiyona neden olan kristale ait atom düzlemlerinin Miller indisleri belirlenir. Elde edilen bu sonuçların doğruluğunu göstermek için de TREOR90 adlı bir bilgisayar programından faydalandık. NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O, ZnF<sub>2</sub>, (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C örnek numunelerinin PDF kütüğünden elde edilen toz kırınım deseni verilerinden yararlanılarak analitik yöntem ve TREOR90 bilgisayar programı sonuçlarının uyumlu olduğu ispatlanmıştır. Ardından Paroksetin HCL'nin analitik yöntem ve TREOR90 bilgisayar programı ile kristal sistemi ve birim hücre parametreleri bulundu.

Kristal sistemi ve birim hücre parametreleri hakkında literatürde bilgi bulunmayan Paroksetin HCL maddesinin kristal sisteminin ve birim hücre parametrelerinin belirlenmesi, bu maddenin fiziksel, kimyasal, biyolojik, farmakolojik özelliklerinin anlaşılmasında kolaylık sağlayacaktır.

## 2. BÖLÜM

### X-IŞINLARININ ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİ

#### 2.1. Giriş

X-ışınları atomlar arası mesafeyle kıyaslanabilecek dalga boyuna sahip elektromanyetik radyasyondur[1]. X-ışınları dalga boyları 0,001-0,1 nm aralığında, yani görünür ışıktan 1000 kat daha kısa dalga boyludur. Dalga boyu kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa göre daha büyük (binlerce elektron-volt mertebesinde) olur. İlk kez 1895'de Roentgen, yüksek enerjili elektronları metal bir hedefle çarpıştırarak elde ettiği bu ışınların o zaman için doğasını anlayamadığından bunlara 'X-ışınları' adını vermiştir[2]. Dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla X-ışınlarına 'sert X-ışını' denir. Dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınlarına 'yumuşak X-ışını' denir. Maddeyi iyonize ederek biyolojik ve kimyasal hasarlar meydana getirirler. Bir X-ışını tüpünde anod-katod arasındaki gerilimin değerine bağlı olarak sürekli (beyaz) spektrum, anod maddenin cinsine bağlı olarak da keskin çizgili (karakteristik) spektrum vardır[3]. X-ışınları bütün elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla gamma ışınları arasındaki bölgeyi işgal eder.

X-ışınları dalga boyunu ölçmek için bazen kullanılan diğer birimler X birimi (XU) ve kilo X birimi (kX=1000 XU) dir. kX birimi angstromdan pek az büyüktür, aralarındaki doğru bağıntı,

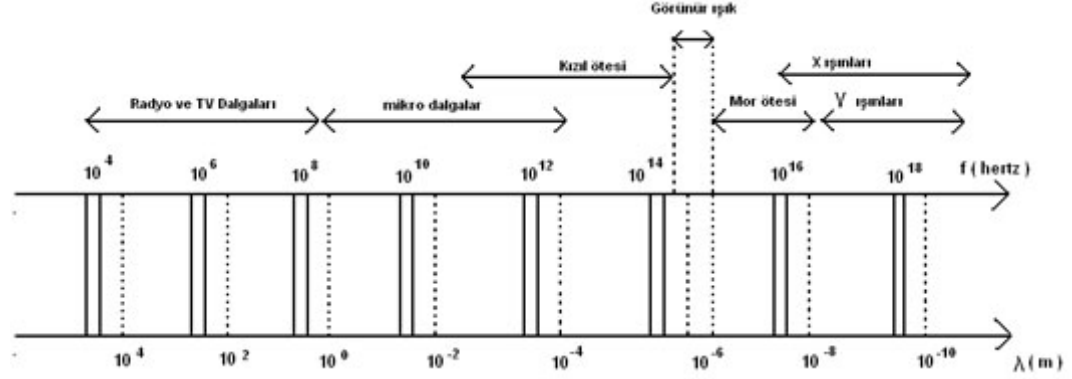
$$1kX=1,00202A^{\circ}$$

dır[4].

#### 2.2. X-Işınlarının Kullanım Alanları

Maddenin içine işleme kabiliyetleri fazla olduğu ve çeşitli organik maddeler tarafından

büyük ölçüde soğurulduğu için X-ışınlarının tıpta çok önemli uygulamaları vardır. Özellikle insan vücudunun incelenmesinde kullanılır. X-ışınları radyoterapi, tomografi, radyometalografi, radyografi, radyoskopi gibi tıpta kullanılırken bunun yanında endüstride, astronomide de kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.

### 2.3. X-ışınlarının Elde Edilmesi

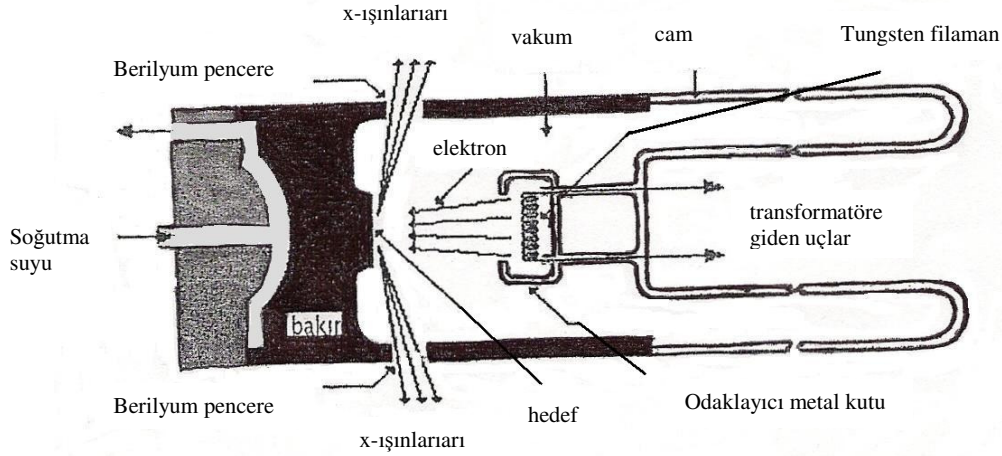
X-ışınları, yüksek kinetik enerjili her hangi bir yüklü zerreinin çabucak hızı azaltıldığı zaman açığa çıkar. Bu maksatla umumiyetle elektronlar kullanılır, radyasyon bir elektron kaynağı ve iki elektrod içeren *bir X-ışını tüpünde* meydana gelir. Bu elektrodlar arasında meydana getirilen birkaç onbin voltluk yüksek voltaj, elektronları çabucak anod veya hedefe çeker. Bu elektronlar buraya çok yüksek hızlarla çarparlar. X-ışınları çarpışma noktasında oluşur ve her doğrultuda yayılırlar. Eğer  $e$  elektron üzerindeki yük ( $4,80 \times 10^{-10}$  esu) ve  $V$  elektrodlar arasındaki voltaj ise (esu) çarpan elektronların kinetik enerjileri (erg cinsinden),

$$KE = eV = \frac{1}{2} mv^2 \quad 2.1$$

denklemini ile verilmiştir. Bu eşitlikteki  $m$  elektronun kütlesi ( $9,11 \times 10^{-28}$  gm) ve  $v$  elektronun çarpışmadan hemen önceki hızıdır. 30000 voltluk bir tüp halinde bu hız ışık hızının üçte biridir. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, yüzde 1'den daha azı da X-ışınlarına dönüşür. Ayrıca elektronların kinetik enerjilerinin çoğu hedefte ısı haline dönüştüğünden, hedefin ergimesine mani olmak için su ile soğutulması lazımdır.

X-ışını tüplerinin hepsi iki elektrod içerir, az istisna ile toprak potansiyelinde tutulan bir anod(metal hedef) ve difraksiyon çalışmaları için normal olarak 30000 ila 50000 volt mertebesinde olan bir negatif yüksek voltajda tutulan bir katod. X-ışınları tüpleri elektronların temin edilmesi bakımından iki esas kısma ayrılırlar: Elektronların kaynağı sıcak bir flaman olan filamanlı tüpler ve elektronları tüpün içindeki az miktarda gazın iyonlaşmasından elde edilen gazlı tüpler.

**Filamanlı Tüpler:** Coolidge tarafından 1913'de keşfedilmiştir ve en çok kullanılan tüplerdendir. Havaşı boşaltılmış ve bir ucundaki anodu diğer ucundaki katoda izole eden cam ampullerdir. Katod bir tungsten filamandır ve anod bir ucuna istenilen metal hedef yerleştirilmiş su ile soğutulan bakır bloktur. Şekil 2.2'de böyle bir tüpün fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2.2. Filamanlı kapatılmış X-ışını tüpü.

Yüksek voltaj transformatörünün bir ucu toprağa bağlıdır ve hedef kendi soğutucu su bağlantısı ile topraklanmıştır. Filaman 3 amperlik filaman akımı ile ısıtılır ve elektronları neşreder. Bu elektronlar tüp içinde mevcut yüksek potansiyel farkı ile hedefe çekilir. Filamanın etrafında filamanla aynı yüksek voltajda tutulan bir metal kutu vardır. Bu kutu elektronları iter ve hedefin odak noktası denilen dar bir bölgesinde toplanmasına yardım eder. X-ışınları odak noktasından bütün doğrultularda yayınlanır ve tüpün iki veya daha çok penceresinden dışarı çıkar. Bu pencerelerin hava sızdırmayacak şekilde sağlam aynı zamanda X-ışınları için iyice saydam olması gerektiğinden bu pencereler berilyum, alüminyum veya mikadan yapılır.

Filamanlı X-ışınları tüpü iki tarzda elde edilir: Kapalı veya demonta edilebilen tüpler. Bir kapalı tüpün havası fabrikada boşaltılmış ve tüp kapatılmıştır. Yüksek vakum pompa tertibatına ihtiyaç olmadığından çalıştırılması en kolaydır, fakat en pahalıdır (ne kadar metal hedefe ihtiyaç varsa o kadar tüpe ihtiyaç vardır) ve tüpün ömrü filamanın ömrü ile belirlenir. Demonte edilen tüplerde hem filaman hem de hedef değiştirilebilir. Yanan filamanlar yerine yenisi konulabilir ve hedef istenildiği zaman değiştirilebilir. Fakat demonte edilebilen tüplerin havası, çalıştırılırken daimi olarak boşaltılmalı ve istenilen yüksek vakumu elde etmek için hem mekanik hem de difüzyon tulumasına ihtiyaç vardır.

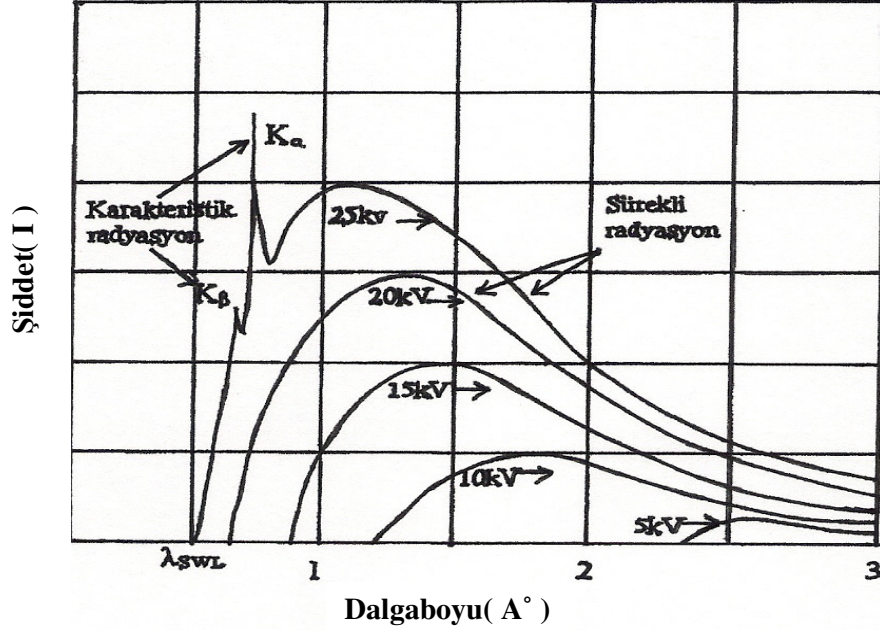
**Gazlı Tüpler:** İlk X-ışını tüpleridir ve modası geçmiştir. Bu tüpün elektronları toplamak için konkav yüzü bir alüminyum katodu vardır ve takriben 0,01 mmHg basıncında çalışır. Bu basınç bir iğne subaptaki kaçağı ayarlayarak mekanik bir vakum pompası ile devamlı şekilde pompalamakla elde edilir. Biraz elektron ve pozitif azot ve oksijen iyonları havada daima mevcuttur. Tüpe bir voltaj tatbik edilince bu zerreler sırasıyla anoda ve katoda çekilirler. Pozitif iyonlar katoda çarparak katoddan elektron fırlatırlar. Bu elektronlar yüksek hızla anoda doğru ilerlerler ve bazıları hava molekülleri ile çarpışır. Daha fazla iyonizasyon oluşur. Bu suretle elektron ve iyon meydana gelişi çabucak yüksek bir değere varır.

#### 2.4. Sürekli Spektrum

Hedeften gelen ışınlar, analiz edildiği zaman farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu görülür ve şiddetin dalga boyuyla değişiminin tüp voltajına bağlı olduğu tespit edilir. Şekil 2.4 ne tür eğriler elde edildiğini göstermektedir. Şiddet en kısa dalga boyu sınırı ( $\lambda_{SWL}$ ) denilen belirli bir dalga boyuna çıkılıncaya kadar sıfırdır, aniden bir maksimuma artar ve sonra uzun dalga boylarına doğru keskin bir sınırı olmadan azalır. Tüp voltajı yükseltince bütün dalga boylarının şiddeti artar ve hem kısa dalga boyu sınırı hem de maksimum mevki daha kısa dalga boylarına doğru kayar.

Öncelikle şekil 2.3'deki molibden hedef halinde tatbik edilen voltajın 20 kV ve daha az değerlerine karşılık gelen düzgün eğrileri inceleyelim. Böyle eğrilerle temsil edilen radyasyonlara '*heterokromatik*', '*sürekli*' ya da beyaz ışıkta olduğu gibi birçok dalga boyunun karışımından meydana geldiği için '*beyaz radyasyon*' denir. Sürekli spektrum hedefe çarpan elektronların aniden yavaşlatılmasıyla meydana gelir. Fakat tüm

elektronlar aynı şekilde yavaşlamaz, bazısı bir çarpışmada durur ve tüm enerjisini dışarı verir.



Şekil 2.3. Tatbik edilen tüp voltajının bir fonksiyonu olarak molibdenin X-ışınları Spektrumu.

Hâlbuki diğerleri, hedefin atomları tarafından çeşitli yönlerde saptırılırlar ve toplam kinetik enerjilerini, sonunda hepsini harcaıncaya kadar kısım kısım kaybederler. Bir çarpışmada durdurulan elektronlar, maksimum enerjili fotonları yani minimum dalga boylu X-ışınlarını meydana getirirler. Böyle elektronlar bütün  $eV$  kinetik enerjilerini foton enerjisine dönüştürürler.

$$eV = h\nu_{max} \quad 2.2$$

$$\lambda_{SWL} = c / \nu_{max} = hc / eV \quad 2.3$$

$$\lambda_{SWL} = 12400/V \quad 2.4$$

yazılabilir. Bu denklem en kısa dalga boyu limitini (angstrom cinsinden) tatbik edilen  $V$  voltajının (volt cinsinden) fonksiyonu olarak verir. Eğer bir elektron bir çarpışmada tamamen durmaz, hızının bir kısmını azaltan eğik bir çarpışma yaparsa bu takdirde  $eV$  enerjisinin yalnız bir kısmı radyasyon olarak neşredilir ve meydana gelen fotonun enerjisi  $h\nu_{max}$ 'dan daha azdır. Dalga hareketine göre konuşursak bu şekilde meydana

gelen X-ışınlarının frekansı  $\nu_{max}$  'dan daha küçük ve dalga boyu  $\lambda_{SWL}$  'den daha büyüktür.  $\lambda_{SWL}$  'den başlayıp yukarı doğru giden bütün bu dalga boylarının hepsi sürekli spektrumu oluşturur. Buna göre tatbik edilen voltaj artırıldığı zaman, hem saniyede meydana gelen fotonların sayısı hem de bir fotonun ortalama enerjisi arttığından  $\lambda-I$  grafiğindeki eğrilerin yüksekliği artmakta ve sola doğru yani daha kısa dalga boylarına doğru kaymaktadırlar.

Şekil 2.3'deki eğrilerin altında kalan alan, yayınlanan ışınların toplam enerjisini vermektedir. Buna göre toplam enerji tüp voltajına bağlı olmakla beraber hedefin  $Z$  atom numarasına ve saniyede hedefe çarpan elektronların bir ölçüsü olan  $i$  tüp akımına da bağlıdır. Toplam X-ışınları şiddeti,

$$I_{\text{sürekli spektrum}} = AiZV^m \quad 2.5$$

ile verilmiştir. Burada  $A$  bir orantı sabiti ve  $m$ , değeri takriben 2 olan bir sabittir. O halde fazla miktarda beyaz radyasyon elde etmek için hedef olarak tungsten ( $Z=74$ ) gibi ağır bir metal ve mümkün olduğu kadar yüksek bir voltaj kullanmak lazımdır. Ayrıca hedef sürekli spektrumun şiddetine tesir eder fakat dalga boyu dağılımını etkilemez[4].

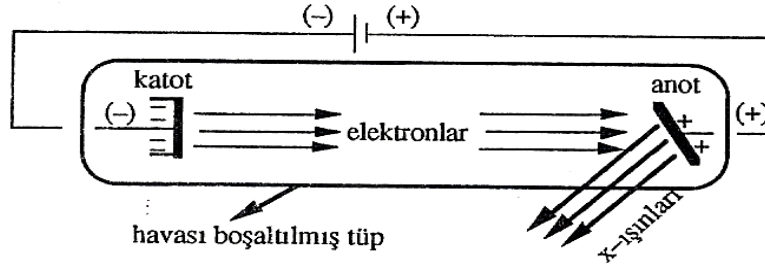
## 2.5. Karakteristik Spektrum

X-ışınlarını elde etmede kullanılan düzeneğin çalışma esası şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Havaşı boşaltılmış katod ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anod ile katod arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hızlara ulaşırlar. Hızlı elektronlar hedef metale çarptıklarında, sürekli spektruma ilave olarak; X-ışını tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştığında, hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını uyarırlar ve bu uyarılmış elektronlar eski durumlarına geri dönerken keskin çizgili X-ışınları salırlar.

Elde edilen keskin çizgi veya sürekli spektrumdaki pikler  $K$ ,  $L$ ,  $M$  v.b. serileri olarak adlandırılırlar[5]. Bu pikler anod olarak kullanılan metal değiştirildiğinde, o metale özgü farklı frekanslarda, ama yine gözlenmektedir. Bu frekanslardaki X-ışınlarına '*karakteristik X-ışınları*' denir[2]. Molibden bir hedef için  $K$  çizgileri dalga boyları takriben 0.7 angstrom,  $L$  çizgileri takriben 5 angstrom ve  $M$  çizgilerinin dalga boyları daha da uzundur. X-ışınlarının difraksiyonunda daima  $K$  çizgileri kullanılır, çünkü daha

uzun dalga boylu yani daha az enerjili çizgiler, kolayca absorbe edilirler.  $K$  takımında muhtelif çizgiler vardır fakat normal bir difraksiyon çalışmasında yalnız üç en kuvvetli çizgi müşahede edilir. Bunlar  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  ve  $K_{\beta 1}$ 'dir. Ve molibden için bunların dalga boyları,

$K_{\alpha 1}:0,70926\text{\AA}$ ,  $K_{\alpha 2}:0,71354\text{\AA}$ ,  $K_{\beta 1}:0,63225\text{\AA}$ 'dur.



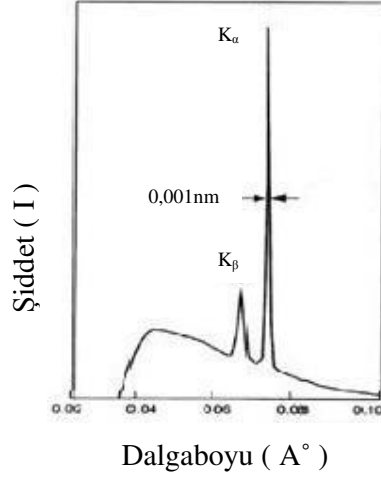
Şekil 2.4. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şeması.

Bu  $\alpha_1$  ve  $\alpha_2$  bileşenleri o kadar yakın dalga boylarına sahiptirler ki her zaman ayrı çizgiler olarak ayrılmazlar, eğer ayrılırlarsa  $K_{\alpha}$  dubleti denir. Ayrılmazlarsa sadece  $K_{\alpha}$  çizgisi denir. Benzer şekilde  $K_{\beta 1}$  umumiyetle indisi düşürülerek  $K_{\beta}$  çizgisi diye söylenir[4].  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}=2/1$  şiddet oranı, hedefin atom numarasından hemen hemen bağımsızdır.  $K_{\alpha 1}/K_{\beta 1}$  oranı 6/1'den 3,5/1'e kadar elementten elemente değişir[5]. Bu karakteristik çizgiler şekil 2.3'ün en üst kısmında görülebilir. Molibden için kritik uyartma voltajı yani  $K$  karakteristik radyasyonunu uyartabilmek için lazım olan voltaj 20,01 kV olduğundan  $K$  çizgileri şekil 2.3'ün alttaki eğrilerinde görülmezler. Voltajda kritik voltajın üzerindeki bir artma karakteristik çizgilerin şiddetini sürekli spektruma nazaran artırır fakat çizgilerin dalga boyunu değiştirmez. Her hangi bir karakteristik çizginin sürekli spektrum üzerinde ölçülen şiddeti hem tüp akımı  $i$ 'ye hem de tatbik edilen  $V$  voltajının bu çizgiye ait kritik voltajı geçme miktarına tabidir. Bir  $K$  çizgisi için şiddet,

$$I_{K \text{ çizgi}} = Bi(V - V_K)^n \quad 2.6$$

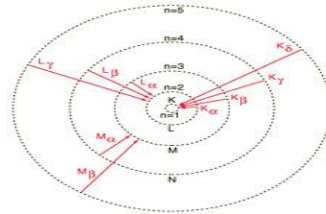
ile verilmiştir. Burada  $B$  bir orantı sabiti ve  $V_K$ ,  $K$  uyartma voltajı ve  $n$  değeri takriben 1,5 olan bir sabittir. Bir karakteristik çizginin şiddeti çok büyük olabilir. Mesela 30kV'da çalıştırılan bir bakır hedef için  $K_{\alpha}$  çizgisinin şiddeti sürekli spektrumda kendisine hemen komşu olan dalga boylarına ait şiddetin 90 katıdır. Çok şiddetli

olmaktan başka karakteristik çizgiler aynı zamanda çok dardırlar. Çoğunun şekil 2.5’de gösterildiği gibi maksimum şiddetlerinin yarısındaki genişliği  $0,001 \text{ A}^\circ$  dan daha azdır.



Şekil 2.5. 35kV’da molibden spektrumu.

X-ışınlarının difraksiyonunu büyük miktarda mümkün kılan, bu kuvvetli keskin  $K_\alpha$  çizgilerinin mevcudiyetidir. Çünkü pek çok difraksiyon deneyi monokromatik radyasyon kullanılmasını gerektirir. Karakteristik X-ışını çizgileri *W. H. Bragg* tarafından keşfedildi ve *H. G. Moseley* tarafından sistematik hale konulmuştur[4]. *Moseley* X-ışını spektrumlarındaki piklerin, tüpteki anod malzemenin karakteristik frekanslarına nasıl bağlı olduğunu açıkladı. *Moseley*’in karakteristik X-ışınlarını açıklaması çok basitti: bir X-ışını tüpünde yüksek enerjili elektronlar anoda çarparak bir veya çok sayıda elektron koparırlar. Koparılan elektron  $m=1$  düzeyinde ise, bu düzeyde bir elektron boşluğu kalır. Daha dış yörüngelerdeki elektronlar bu boşluğu kapatmak için geçiş yaparlar. Örneğin; şekil 2.6’da  $n=2$  düzeyindeki bir elektronun  $n=1$ ’deki boşluğa geçtiğini düşünebiliriz.



Şekil 2.6. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu.

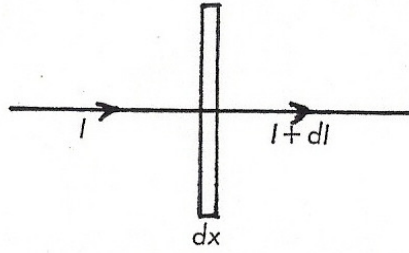
Farklı elementler kullanılır ve karakteristik  $K_\alpha$  X-ışını frekansları ölçülürse foton

enerjilerinin veya frekanslarının, atom sayısı  $Z$ 'nin karesiyle değiştiğini söyleyebiliriz[2]. Buna göre  $\nu$ ,  $Z^2$  ile doğru orantılıdır veya,

$$\sqrt{\nu} = C(Z-\sigma) \quad 2.7$$

olur. Bu bağıntı *Moseley yasası* olarak bilinir.  $C$  ve  $\sigma$  sabitlerdir. Sürekli spektrum elektronların hedef tarafından yavaşlatılmasıyla meydana gelmesine rağmen karakteristik spektrumun sebebi hedef metalin atomlarının kendisidir[4]. *Moseley* 20 kadar elementin  $K_\alpha$  çizgilerini ölçtü.  $Z$ 'nin fonksiyonu olarak  $\sqrt{\nu}$  değerlerinin grafiğini çizdiğinde  $\sqrt{\nu} \propto Z$  bağıntısını sağladıklarını gördü[2].

## 2.6. X-Işınlarnın Soğurulması



Şekil 2.7.  $d$  kalınlığındaki bir maddeden X-ışınlarının geçişi.

X-ışınları maddenin herhangi bir şekli ile karşılaşınca, kısmen geçirilir ve kısmen de absorbe edilirler[4]. Paralel bir X-ışını demeti homojen bir maddeye gönderildiği zaman, dışarı çıkan demetin şiddeti, gelen demetinkinden çok daha azdır. Demetin şiddetinin değişimi, maddenin içinde küçük bir  $dx$  kadar ilerlediği zaman bu  $dx$  mesafesine bağlıdır (şekil 2.7) ve şu şekilde ifade edilir,

$$-dI = \mu I dx \quad 2.8$$

$-dI$  demet şiddetinin değişimini temsil eder ve  $\mu$  absorpsiyon katsayısı olarak tanımlanan sabittir. Yukarıdaki eşitlik şöyle de yazılabilir,

$$dI/I = -\mu dx \quad 2.9$$

ve integrali alınırsa,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad 2.10$$

olur. Gelen demetin şiddeti  $I_0$ 'dır ve maddenin  $x$  kalınlığını kat ettikten sonraki şiddet  $I$ 'dir. Kütle absorpsiyon katsayısı  $\mu/\rho$  olarak tarif edilir.  $\rho$  maddenin yoğunluğudur[8]. 2.10 denklemini daha kullanışlı şekilde yazılabilir:

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad 2.11$$

Eğer  $w_1, w_2$  v.b. cinsindeki 1, 2 v.b. elemanların ağırlık kesirleri ve  $(\mu/\rho)_1, (\mu/\rho)_2$  v.b. kütle absorpsiyon katsayıları ise bu takdirde cismin kütle absorpsiyon katsayısı,

$$\mu/\rho = w_1(\mu/\rho)_1 + w_2(\mu/\rho)_2 + \dots \quad 2.12$$

eşitliği ile verilmiştir.

Absorpsiyon katsayısının dalga boyu ile değişimi X-ışınları ile atomların karşılıklı tesiri hakkında ipucu verir. Kısa dalga boylu X-ışınları çok nüfuz edicidir ve bunlara serttir denir. Uzun dalga boylu X-ışınları kolayca absorbe edilebilir ve bunlara yumuşaktır denir.

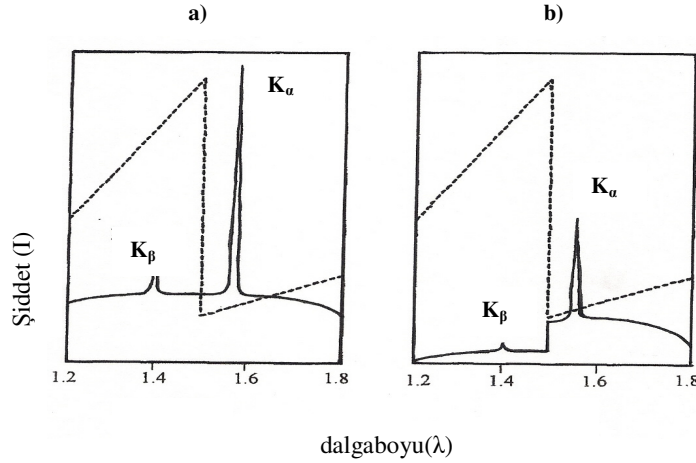
Madde X-ışınlarını iki farklı tarzda absorbe eder. Saçarak ve gerçekten absorbe ederek. Bu iki işlem birlikte  $\mu/\rho$  miktarı ile ölçülen toplam absorpsiyonu teşkil eder. Saçılma her doğrultuda olur ve saçılan demet geçirilen demet içinde bulunmadığından, geçirilen demet düşünüldüğü müddetçe absorbe edilmiştir denir. Gerçek absorpsiyona atom içindeki geçişler sebep olur[4].

## 2.7. X-ışınlarının Süzülmesi

X-ışınlarının büyük bir kısmı düşük enerji düzeylerindedir. Filtre edilmeyen düşük enerjili radyasyon gereksiz cilt dozuna neden olur. Ve görüntüye pozitif etkide bulunmaz. Nikel gibi filtre ile gereksiz radyasyonun ortadan kaldırılması gereklidir[4]. Pek çok X-ışını difraksiyon deneyi mümkün olduğu kadar çok monokromatik olan radyasyona ihtiyaç duyar. Hâlbuki  $V_k$ 'nin üstündeki bir voltajda çalıştırılan bir X-ışını tüpü yalnız kuvvetli  $K_\alpha$  çizgisini değil aynı zamanda  $K_\beta$  çizgisini ve sürekli spektrumu da içerir. Bu arzu edilmeyen durumların şiddetleri  $K_\alpha$  çizgisinin şiddetine nazaran, demeti  $K$  absorpsiyon kenarı hedef metalin  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  dalga boyları arasında olan bir maddeden yapılmış bir süzgeçten geçirerek azaltılabilir. Böyle bir maddenin atom numarası hedef metalinkinden 1 veya 2 kadar az olmalıdır.

Absorbsiyon katsayısının bu iki dalga boyu arasında birdenbire değişmesi sebebiyle bu şekilde seçilmiş bir süzgeç  $K_\beta$  bileşenini  $K_\alpha$ 'dan çok daha fazla absorbe eder. Süzmenin tesiri şekil 2.8'de gösterilmiştir. Bu şekilde bakır hedefin ( $Z=29$ ) verdiği demetin süzölmüş ve süzölmemiş kısmı spektrumu nikel süzgecin ( $Z=28$ ) kütle absorpsiyon katsayısının üstüne çizilmiş olarak görölmüyor.

Süzgeç ne kadar kalın olursa demetin geçirilen kısmındaki  $K_\beta$ 'nın şiddetinin  $K_\alpha$ 'nın şiddetine oranı o kadar küçük olur. Fakat süzme süzgeç ne kadar kalın olursa olsun hiçbir zaman mükemmel değildir.  $K_\beta$ 'nın yok edilmesi ile  $K_\alpha$ 'nın şiddetindeki önüne geçilmez zayıflama arasında makul bir taviz ile yetinilmelidir. Pratikte  $K_\alpha$ 'nın şiddeti takriben ilk şiddetin yarısına düşünce,  $K_\beta$ 'nın şiddetinin  $K_\alpha$ 'nın şiddetine oranı gelen demette 1/9 iken geçirilen demette 1/500'e düşer. Bu seviye birçok maksatlar için yeter derecede düşüktür.



Şekil 2.8. Bakır radyasyonu spektrumunun nikel bir süzgeçten a) geçmeden, b) geçtikten sonraki durumları.

## 2.8. X-Işınlarının Tespit Edilmesi

Bir X-ışını demetinin belirlenmesinde başlıca yöntemler floresan levhalar, fotoğraf filmi ve iyonizasyon cihazlarıdır.

**Floresan levhalar;** bir karton üzerine sürölmüş eser miktarda nikel ihtiva eden ince çinko sülfür tabakasından yapılmıştır. X-ışınlarının tesiri altındaki bu bileşik floresan yani görönmür ışık yayımlar, o halde yayımlanan ışık sarıdır. Floresan ışın yayımlayan bir kristal ile bir fototüp bir arada kullanıldığında bu kombinasyona 'sintilyasyon sayıcısı'

denir ve X-ışınlarını algılayabilen çok duyarlı bir alettir.

**Fotoğraf filmleri;** X-ışınları tarafından tıpkı görünür ışık tarafından etkilendikleri gibi etkilenirler ve film kırınımına uğramış X-ışınlarını tespit etmek için en çok kullanılan yöntemdir. Adi film üzerindeki emülsiyon, gelen X-ışınlarının çoğunu absorbe etmek için çok incedir ve filmi de siyahlatmakta yalnız absorbe edilen X-ışınlarının tesiri vardır. Bu sebeple toplam absorpsiyonu artırmak için X-ışınları filmleri oldukça kalın emülsiyon tabakasını filmin her iki yüzüne koyarak hazırlanır. Aynı maksatla tanelerde büyüktür. Bunun neticesi olarak maalesef X-ışını filmleri tanelidir ve ince detayları ayıramaz. Ayrıca fazlaca bir büyütme tabii tutulamaz.

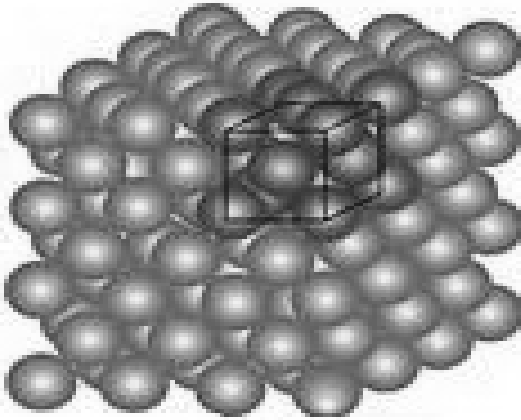
**İyonizasyon cihazları;** X-ışını demetlerinin şiddetini bir gaz içinde meydana getirdiği iyonizasyon miktarı vasıtasıyla ölçer. X-ışını parçacıkları yüksek hızlı elektronlar gibi iyonizasyona sebep olabilir, yani bir gaz molekülünden bir elektron koparır ve geride bir pozitif iyon bırakır. Bu işlem, X-ışını demeti uygun bir gaz ve aralarında sabit bir potansiyel farkı bulunan iki elektrod içeren bir odadan geçirilerek yapılır. Elektronlar anoda ve pozitif iyonlar da katoda doğru çekilerek dış devrede bir akım oluşturulur. Bu akım sabit bir X-ışını şiddeti için sabittir. Akımın şiddeti, X-ışını şiddetinin bir ölçüsüdür. Geiger sayacında ve orantılı sayıcıda bu akım darbeler halindedir ve birim zamandaki darbelerin sayısı X-ışını şiddetiyle orantılıdır[6].

## 3. BÖLÜM

### KRİSTALLER

#### 3.1. Kristal Yapı

Kristaller düzgün yüzlere ve keskin köşelere sahip olan yapılardır. Fakat bu özellikleri kristalleri tanımlamak için gerek ve yeter şart değildir. Bir parça cam veya plastiği keserek parlatmak mümkündür. Fakat bunlar düzgün yüz ve keskin köşelere sahip olmalarına rağmen kristal değildirler. Kısacası, maddelerin iç düzensizlikleri onların yüzlerini parlatmak suretiyle giderilemez ve kristal olamazlar. Kristal, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların, ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta periyodik tekrarı ile oluşur[7]. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna *baz* denir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur[9]. Diğer noktaların çevresinde de aynı düzen vardır.



Şekil 3.1. Bir kristal örneği.

Şekil 3.1'deki kristal örgünün bir tek sırasını ele alalım. Bu sıra veya dizi üzerindeki

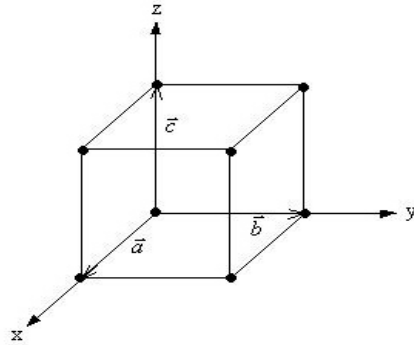
atomlar ya da atom grupları birbirlerini öyle izlerler ki aralarındaki uzaklık hep aynı kalır. Aynı düşünceyi diğer iki boyut için düşünürsek yine atomlar veya atom grupları birbirlerini eşit aralıklarla tekrar edeceklerdir. Üç boyut için tekrar aralıkları aynı olabileceği gibi değişik de olabilir. Uzaklıkların üç boyutta birbirlerinden değişik olduklarını düşünürsek ve bu uzaklıkları  $a$ ,  $b$ ,  $c$  olarak tanımlarsak, belirli bir başlangıç noktasından çıkan  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  vektörleri kristal içerisinde bir hacim belirleyeceklerdir. Bu hacme *birim örgü hücresi* denir. Üç boyutta atom veya atom grupları arasındaki birbirinin aynı olan uzaklıkları  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  vektörleri ile tanımladığımızda, üç boyutta herhangi bir nokta,

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad 3.1$$

ötelemesi ile belirlenebilir. Burada  $u$ ,  $v$ ,  $w$  tamsayılarıdır[6]. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir[7]. Eğer böyle bir birim hücre bütün örgü öteleme vektörleri doğrultularında teker teker periyodik olarak ötelenirse kristal oluşur[5].

### 3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

$\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  ve  $\mathbf{c}$  vektörleri kristalin referans eksenlerini oluştururlar. Bu vektörler birbirlerine dik olabilecekleri gibi aralarında birbirlerinden farklı açılar da bulunabilir. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar belli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar[6].



Şekil 3.2. Birim hücre örneği.

Şekil 3.2’de görülen birim hücrenin açıları ve eksen uzunlukları değiştirilerek toplam yedi kristal sistemi meydana getirilebilir. Bu sistemler tablo 3.1’de gösterilmiştir. Yedi

kristal sisteminin birim hücrelerinin köşelerine noktalar koyarak kolayca yedi farklı örgü elde edilebilir. Fakat başka nokta düzlemleri de oluşturabiliriz. Fransız kristalograf *Bravais* bu problem üzerinde çalışmış ve 1848’de mümkün on dört örgü çeşidi olduğunu ve daha fazla olamayacağını ispatlamıştır. Bu örgülere onun ismine ithafen ‘*Bravais Örgüleri*’ denilmiştir[4]. Tablo 3.1’de yedi kristal sistem ve on dört *Bravais örgüsü* verilmiştir. Basit(primitif) örgü ‘P’, yüzey merkezli ‘F’, cisim merkezli örgü ‘I’ ve taban merkezli ise ‘C’ sembolleriyle gösterilmiş.

Tablo 3.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.

Kristal Sistemi	Bravais Örgü	Birim Hücre Özellikleri
Triklinik	Basit(P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$
Monoklinik	Basit(P) Taban merkezli(C)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$
Ortorombik	Basit(P) Taban merkezli(C) Cisim merkezli(I) Yüz merkezli(F)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$
Tetragonal	Basit(P) Cisim merkezli(I)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$
Kübik	Basit(P) Cisim merkezli(I) Yüz merkezli(F)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$
Rombohedral (trigonal)	Basit(P)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$
Hekzagonal	Basit(P)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120$

### 3.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristallerin fiziksel özelliklerinin veya kristallerdeki fiziksel olayların anlatımında, sık sık belirli kristal doğrultu ve düzlemlerini sayısal olarak ifade etmek gerekir.

Kristal düzlemleri, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilir. Fakat bu durumda kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenlerini sonsuzda keser[5]. Düzlem yönelmesinin tasvirine sonsuzu sokmamak için eksenleri keşiş mesafelerinin kesirsel

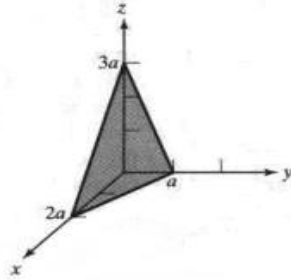
değerlerinin tersini kullanabiliriz. Düzlemlerle eksen paralel olunca bu ters değer sıfır olur. Bu suretle bir latis içindeki düzlemin yönlenmesinin tanımı için Miller indisleri denilen pratik bir sembolizme varıyoruz. Miller indisleri, düzlemin eksenleri kestiği noktaların orijine olan kesirsel mesafelerinin tersidir[4]. Genel olarak herhangi bir  $p$  düzleminin Miller indislerini tayin etmek için aşağıda sıralanan işlemler sırasıyla takip edilir:

1)  $p$  düzleminin  $a$ ,  $b$  ve  $c$  eksenlerini kestiği noktaların yerleri sırasıyla  $a$ ,  $b$  ve  $c$  örgü sabitleri cinsinden bulunur. Bu kesim noktalarına sırasıyla  $x$ ,  $y$  ve  $z$  denir. Bu durumda  $x$ ,  $y$  ve  $z$  sırasıyla  $a$ ,  $b$  ve  $c$ 'nin bir katıdır.

2)  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$  oranları teşkil edilir.

3) (2)'deki oranların tersleri alınarak, yeni  $a/x$ ,  $b/y$ ,  $c/z$  oranları elde edilir.

4) (3)'deki oranların ortak bir oranla çarpılması sonucu en küçük tam sayılar elde edilir. Bu tam sayılar,  $p$  düzleminin Miller indisleridir ve  $p$  düzlemi  $(h k l)$  şeklinde gösterilir.



Şekil 3.3. Miller indisleri tayini için örnek bir  $p$  düzlemi.

Şimdi şekil 3.3'deki düzlemin Miller indislerini tayin etmek için yukarıda sıralanan işlemleri tekrarlayalım:

1-) Düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalarda  $x=2a$ ,  $y=3b$ ,  $z=c$ 'dir.

2)  $(x/a, y/b, z/c) = (2, 3, 1)$

3)  $(1/2, 1/3, 1)$

4)  $6(1/2, 1/3, 1) = (3, 2, 6)$  veya  $(3 2 6)$  bulunur[5].

Herhangi bir latis içindeki herhangi bir düzleme paralel ve eşit mesafeli bir düzlemler

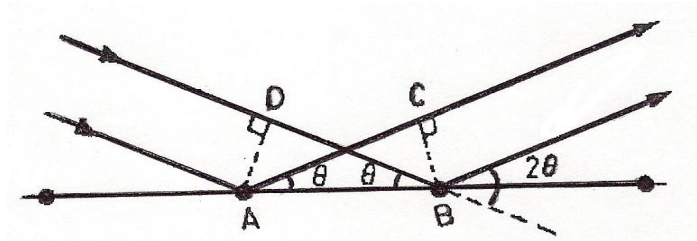
takımı vardır ve bunların biri orijinden geçer.  $(h k l)$  Miller indisleri takım içinde orijine en yakın olanı belirtir. Fakat takım içinde bir diğer düzlemi veya takımın hepsini birden temsil ettiği de düşünülebilir.

Miller indisleri yukarıda görüldüğü gibi daima kesirden kurtarılır. Daha önce söylendiği gibi eğer bir düzlem verilen bir eksene paralel ise bu eksen üzerindeki kesirsel kesen uzunluğu sonsuz ve Miller indisi de sıfır alınır[4].

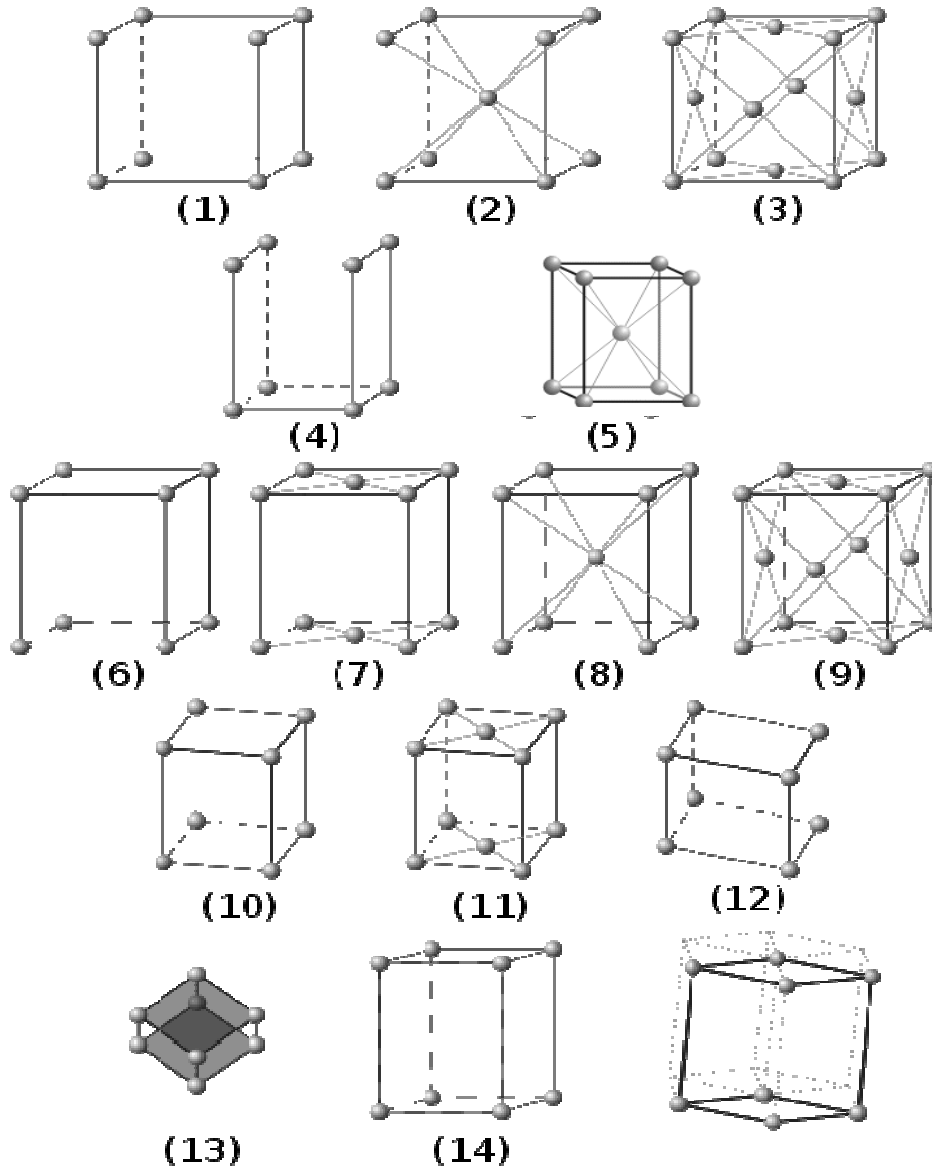
Miller indislerinde  $(\bar{h} k l)$  gösterimi orijinin negatif tarafındaki a-eksenini kesmiş olan düzlemi göstermek için bir negatif işaret kullanır.  $\{h k l\}$  sembolü ise simetri yardımıyla  $(h k l)$ 'ye denk olan bütün düzlemleri göstermek için kullanılır[10]. Birim hücre dönme simetrisine sahipse bu simetriden dolayı birçok paralel olmayan düzlem eş değer hale gelir. Bütün bu düzlemler aynı Miller indisleri ile temsil edilirler. Bu yüzden  $\{h k l\}$  indisleri dönme simetrisine sahip  $(h k l)$  düzlemlerine eş değer bütün düzlemleri temsil eder.

### 3.4. Bragg Kanunu

*W. L. Bragg*, bir kristal tarafından kırınıma uğratılan ışın demeti için basit bir açıklama verdi. Buna göre, *monokromatik bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem, X-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur*[5]. *Bragg*, paralel örgü düzlemleri tarafından saçılan X-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli olan koşulu türetti.



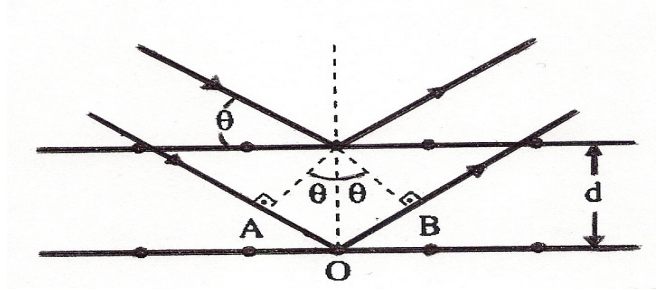
Şekil 3.4. Düzlemdeki A ve B ardışık örgü noktalarından gerçekleşen X-ışınlarının Saçılması.



Şekil 3.5. Bravais örgüleri.

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| (1) Kübik P       | (2) Kübik I       |
| (3) Kübik F       | (4) Tetragonal P  |
| (5) Tetragonal I  | (6) Ortorombik P  |
| (7) Ortorombik C  | (8) Ortorombik I  |
| (9) Ortorombik F  | (10) Monoklinik P |
| (11) Monoklinik C | (12) Triklirik    |
| (13) Rombohedral  | (14) Hekzagonal   |

Şekil 3.5’de görüldüğü gibi düzlem takımının bir düzlemine  $\theta$  açısı ile gelen X-ışınlarını göz önüne alınız. Bu şekilde, AC ve DB uzunlukları eşit ise, düzlemdeki iki ardışık A ve B örgü noktalarından saçılan dalgaların yapıcı bir girişimi olacağını açıklamaktadır. Saçılan dalga, gelen dalga gibi, düzlemle aynı  $\theta$  açısını yaparsa durum yukarıda belirtildiği gibidir. Böylece kırınımına uğramış dalga düzlemden yansımış gibi bir izlenim bırakır. Tek bir düzlemde gerçekleşen kohorent saçılma bir kırınım maksimumu elde etmek için yeterli değildir. Aynı zamanda ardışık düzlemlerden de aynı fazda saçılma gerçekleşmelidir. İki ardışık düzlemden olan saçılmalarda yol farkı, dalga boyunun tam katı ise bu durum gerçekleşecektir[11].



Şekil 3.6. Ardışık düzlemlerden X-ışınlarının saçılması.

Şekil 3.6’da, aralarındaki uzaklık  $d_{hkl}$  olan  $\theta_{hkl}$  açısıyla  $(h k l)$  düzlemleri üzerine gelen birbirlerine paralel x-ışınlarını göstermektedir. İlk iki düzlem için  $\delta$  yol farkı;

$$\delta = AO + OB \quad 3.2$$

şekilden;

$$AO = OB = d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad 3.3$$

dir. Böylece;

$$\delta = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad 3.4$$

olur ve Bragg eşitliği şöyle yazılır[12].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 3.5$$

Bu *Bragg yasasıdır*. Bragg yansımalarının gerçekleşebilmesi için  $\lambda \leq 2d$  olması gerekir. Kristallerden difraksiyonda görünen ışık kullanılmamasının nedeni budur. Belirli  $\theta$

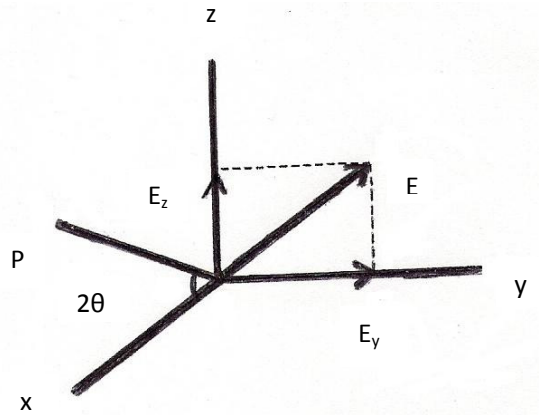
açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı bir girişim sonucu kuvvetli bir yansıma yolu açarlar. Her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi. Fakat her düzlem gelen ışını sadece  $10^{-3}$  - $10^{-5}$  oranlarında yansıtır. İdeal bir kristalde *Bragg* yansımasının oluşması için  $10^3$  - $10^5$  sayıda düzlem gerekebilir. *Bragg yasası* örgünün periyodik oluşunun bir sonucudur[7].

### 3.5. X-Işınlarnın Bir Elektron Tarafından Saçılması

Bir X-ışını demeti şiddeti demet içindeki her hangi bir noktada sinüzoidal olarak değişen bir elektrik alan ile karakterize edilmiş olan elektromanyetik bir dalgadır. Bir elektrik alan, elektron gibi yüklü bir zerreye bir kuvvet uyguladığından, bir X-ışını demetinin salınan elektrik alanı, çarptığı elektrona, ortalama bir konum etrafında salınım hareketi yaptırır. Hâlbuki hızlanan veya yavaşlayan bir elektron bir elektromanyetik dalga neşreder. Bir X-ışını demeti vasıtasıyla salınım koyulmuş olan bir elektron hareketi esnasında sürekli olarak hızlanmakta ve yavaşlamaktadır. Bu sebeple elektromanyetik dalga neşreder. Bu manada bir elektronun X-ışınlarını saçtığı söylenir, saçılan demet kısaca gelen demetin tesiri altında elektronun yaydığı demettir. Saçılan demet gelen demetle aynı dalga boyu ve frekansa sahiptir ve onunla kohorent olduğu söylenir, çünkü saçılan demetle onu oluşturan gelen demetin fazları arasında belirli bir bağıntı vardır. Her ne kadar X-ışınları bir elektron tarafından bütün doğrultularda saçılırsa da saçılan demetin şiddetinin saçılma açısına bağıllığı ilk defa *J. Thomson* tarafından bulunmuş olan bir bağıntısıyla ifade edilir. Yüğü 'e'(4,80x10<sup>-10</sup>esu) ve kütlesi 'm'(9,11x10<sup>-28</sup>gm) olan bir tek elektronun saçtığı demetin I şiddetinin, elektrondan 'r' kadar mesafede,

$$I=I_0(e^4/r^2m^2c^4)\sin 2\alpha \quad 3.6$$

Bağıntısıyla verilmiş olduğu bulunmuştur ki burada  $I_0$ =gelen demetin şiddeti,  $c$ =ışık hızı ve  $\alpha$  saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi doğrultusu arasındaki açıdır. Gelen demetin Ox doğrultusunda yayıldığı (şekil 3.7) ve O'daki bir elektrona çarptığını farz edelim. OP gelen ışınla  $2\theta$  saçılma açısı yaptığına göre xz düzleminde bulunan P noktasındaki saçılma şiddetini bulmak istiyoruz. Bir X-ışını tüpünden çıkan radyasyon gibi polarize olmayan gelen demet yz düzleminde doğrultusu tesadüfî bir E elektrik vektörüne sahiptir.



Şekil 3.7. X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması.

Bu demet elektrik vektörleri  $E_y$  ve  $E_z$  olan iki düzlem polarize bileşene ayrılabilir,

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad 3.7$$

dir. E'nin doğrultusu tamamen keyfi olduğundan ortalama olarak  $E_y$  bileşeni  $E_z$  bileşenine eşit olacaktır. Bu sebeple;

$$E_y^2 = E_z^2 = 1/2 E^2 \quad 3.8$$

dir. Burada E gelen dalganın genliğidir. Genliğin karesi de gelen dalganın şiddetiyle orantılıdır. Bu sebeple,

$$I_{oy} = I_{oz} = 1/2 I_0 \quad 3.9$$

yazılabilir.  $2\theta$  burada saçılma açımızdı.  $\alpha$  ise saçılma doğrultusu ile elektronun doğrultusu arasındaki açı idi. Burdan yola çıkarak  $\alpha$ 'yı  $2\theta$  cinsinden ifade edebiliriz. Gelen demetin y bileşeni elektrona Oy doğrultusunda ivme verir. y bileşeni için  $\alpha$ , Oy'nin OP ile yaptığı açı olacaktır. Bu sebeple bu bileşen, P noktasındaki şiddeti (3.6) denkleminde  $\alpha = \angle OP = \pi/2$  olduğundan,

$$I_{py} = I_{oy} (e^4 / r^2 m^2 c^4) \quad 3.10$$

olarak bulunan bir saçılmış demet verir. Benzer şekilde z bileşeni için  $\alpha$ , Oz'nin OP ile yaptığı açı olacaktır. Buradan z bileşeninin şiddeti için  $\alpha = \pi/2 - 2\theta$  olduğundan,

$$I_{pz} = I_{oz} (e^4 / r^2 m^2 c^4) \cos^2 2\theta \quad 3.11$$

bulunur. P'deki toplam saçılmış şiddet bu iki bileşeni toplayarak bulunur.

$$I_p = I_{p_y} + I_{p_z} \quad 3.12$$

$$I_p = (e^4/r^2 m^2 c^4) (I_{0y} + I_{0z} \cos^2 2\theta)$$

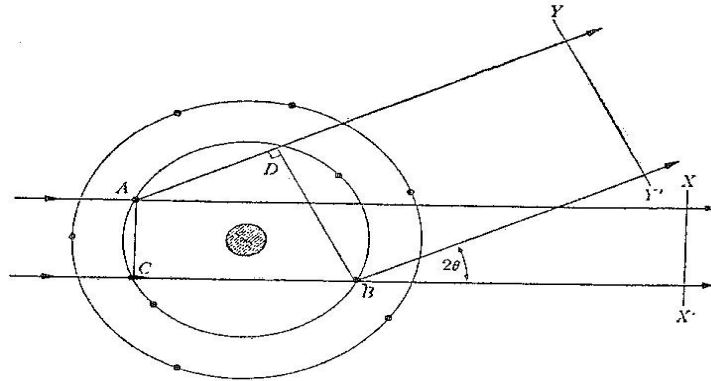
$$I_p = (e^4/r^2 m^2 c^4) (I_0/2 + I_0/2 \cos^2 2\theta)$$

$$I_p = I_0 (e^4/r^2 m^2 c^4) (1 + \cos^2 2\theta)/2 \quad 3.13$$

Bu, bir tek elektronun X-ışınlarını saçma denklemidir. Eğer  $e$ ,  $r$ ,  $m$  ve  $c$  sabitlerinin değerleri bu denklemde yerlerine konulursa saçılan demetin şiddetinin gelen demetin şiddetinin çok küçük bir kesri olduğu görülür.

### 3.6. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

Bir X-ışını demeti bir atom üzerine düşünce atomun elektronlarının her biri radyasyonun bir kısmını *Thomson* denklemine göre saçar. Çekirdeğin de bir yükü olduğundan gelen demetin tesiri altında salınım yapabileceği için kohorent saçılmada rol oynayacağı düşünülebilir. Fakat çekirdek bir elektrona nazaran çok büyük bir kütleye sahiptir ve önemli bir titreşim yapamaz. *Thomson* denklemi kohorent saçılma şiddetinin saçıcı zerrinin kütesinin karesi ile ters orantılı olduğunu gösterir. Sonuç şudur ki bir atomun kohorent saçılmasını sadece bu atomun elektronları oluşturur.



Şekil 3.8. Bir atomun X-ışınlarını saçması.

Eğer saçılma ileriye doğru ise ( $2\theta=0$ ), bu takdirde atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadırlar ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan doğruya toplanabilir. Bu diğer saçılma doğrultuları için doğru değildir. Elektronların uzayda

farklı noktalarda bulunması sebebiyle farklı elektronların saçtıkları dalgalar arasında faz farkı vardır. Basitlik için merkezdeki çekirdek etrafında düzenlenmiş olan elektronların nokta halinde gösterildiği şekil 3.8'i göz önüne alalım. A ve B elektronlarının öne doğru saçtığı dalgaların XX gibi bir dalga cephesi üzerindeki fazları aynıdır. Çünkü dalgaların her biri saçılmadan önce ve sonra aynı yolu gitmiştir. Hâlbuki şekilde gösterilmiş olan diğer saçılmış dalgaların (CB-AD)'ye eşit bir yol farkı vardır. YY gibi bir dalga cephesi üzerinde yol farkı bir dalgaboyundan az olduğu için farklı fazlarda bulunmaktadır. Verilen bir atomun verilen bir doğrultudaki saçmasının 'verimi'  $f$  atomik saçma faktörü denilen bir miktarla belirtilir. Bu miktar genliklerin oranı olarak tarif edilmiştir.  $f$  tanımı olarak, bir atomun saçtığı dalganın genliğinin bir elektronun saçtığı dalganın genliğine bölünmesidir.

### 3.7. X-Işınlının Birim Hücre Tarafından Saçılması

Bir kristalden saçılan ışınların şiddetini bulmak için kohorent saçılmanın izole edilmiş tek bir atomdan değil kristali oluşturan bütün atomlardan nasıl meydana geldiğine bakılmalıdır.

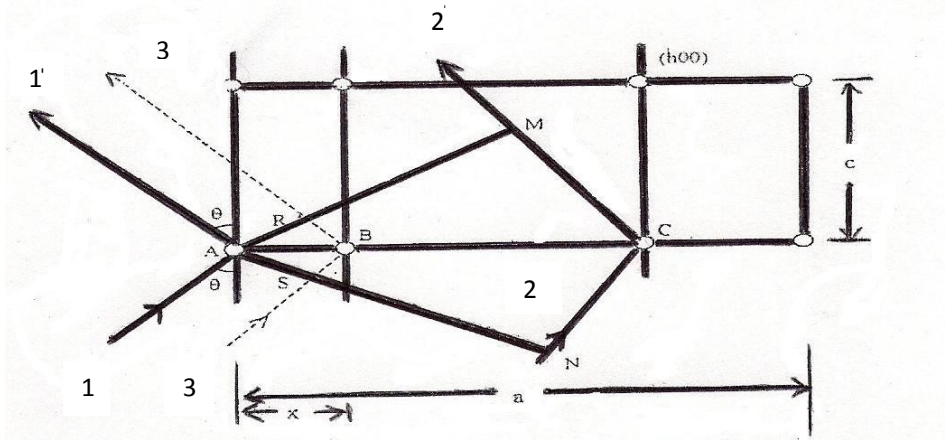
Bir kristalin kırınımına uğrattığı demetlerin şiddeti atom mevkilerinin bir fonksiyonu olarak bulunabilir. Kristal ise temel birim hücrenin tekrarından meydana gelmiştir. Bu durumda atomların tek bir birim hücre içindeki düzenlenmesinin kırınım şiddetine nasıl etki ettiğini bulmak yeterlidir. Bir birim hücrenin atomlarının her birinin saçtığı dalgalar öne doğru olan yön hariç diğer doğrultularda aynı fazda olmak zorunda değildir. Şekil 3.9'da bir birim hücrenin yandan kesiti ve birim hücreden kırınımına uğrayan ışınlar görünmektedir.

Şekil 3.9'da A atomu orijin olarak alınmış ve şekilde kalın çizgilerle gösterilmiş olan  $h00$  düzlemlerinden kırınım meydana geldiği kabul edilmiştir. Bu durum  $h00$  düzlemleri için Bragg kanununun gerçekleştiğini ve 2' ve 1' ışınları arasındaki  $\delta_{21}$  yol farkının,

$$\delta_{21} = MCN = 2d_{h00} \sin\theta = \lambda \quad 3.14$$

ile verildiğini ifade eder. Burada 3' ve 1' ışını arasındaki  $\delta_{31}$  yol farkının  $\lambda$ 'dan küçük olacağı açıktır. Basit bir orantı ile bu yol farkının,

$$\delta_{31} = RBS = AB/AC(\lambda) = x/(a/h)(\lambda) \quad 3.15$$



Şekil 3.9. Bir birim hücrenin yandan kesiti.

olduğu bulunur. Yol farkı  $\delta$  ise faz farkı radyan cinsinden,

$$\phi = \delta/\lambda(2\pi) \quad 3.16$$

olarak verilir. Faz farkı açı cinsinden ifade edilerek dalga boyundan bağımsız hale getirilebilir. Bu durumda B atomundan saçılan dalga ile orijindeki A atomundan saçılan dalga arasındaki faz farkı,

$$\phi_{31'} = \delta_{31'}/\lambda(2\pi) = 2\pi hx/a \quad 3.17$$

eşitliği ile verilir. Burada  $x/a = u$  olarak alınırsa bu durumda faz farkı,

$$\phi_{31'} = 2\pi hu \quad 3.18$$

olur. Bu ifadeyi üç boyutta uygularsak A atomunun saçtığı dalgalar ile B atomunun saçtığı dalgalar arasındaki faz farkı  $hkl$  yansımaları için,

$$\phi = 2\pi (hu + kv + lw) \quad 3.19$$

olarak bulunur. Eğer B'deki atom ile orijindeki atom farklı cinsten ise bu atomlardan saçılan dalgaların genlikleri de farklı olacaktır. Bu durumda tüm birim hücredeki atomların saçtıkları dalgalar toplanmalıdır. Toplama işlemini yapmanın en uygun yolu da dalgaların her birinin denklem 3.20'de olduğu gibi kompleks üstel fonksiyon cinsinden ifade etmektir.

$$Ae^{i\phi} = A\cos\phi + A\sin\phi \quad 3.20$$

Burada A dalganın genliğidir. Dalga vektörü 3.20 denkleminin her hangi bir tarafı ile ifade edilebilir. Bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılıdır. 3.20 denkleminin kompleks eşleniği alınırsa,

$$|Ae^{i\phi}|^2 = Ae^{i\phi} \cdot Ae^{-i\phi} = A^2 \quad 3.21$$

ifadesi elde edilir. Birim hücre içinde belli bir atomdan saçılan dalganın genliğinin f atomik yapı faktörü ile orantılı olduğu daha önce verilmişti. Buna göre, hücre içinde belli bir atomdan saçılan dalga kompleks üstel bir şekilde,

$$Ae^{i\phi} = fe^{2\pi i (hu + kv + lw)} \quad 3.22$$

eşitliği ile verilebilir. Birim hücrenin bütün atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesine ‘*strüktür faktörü*’ denir ve F sembolü ile gösterilir. Bu kısaca atomun saçtığı dalgalar toplanarak bulunur. Bu durumda F strüktür faktörü,

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)} \quad 3.23$$

olarak tespit edilir. Genel olarak F kompleks bir sayıdır ve bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder. F’ nin mutlak değeri |F| bir tek elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın şiddetini verir. Genliklerin oranı olarak |F|’nin tanımı, birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalganın genliğinin bir elektronun saçtığı dalganın genliğine oranıdır.

olarak verilir. Bir birim hücrenin bütün atomlarının belirli bir doğrultuda kırınımına uğrattığı demetin şiddeti bileşke demetin genliğinin karesi ile yani  $|F|^2$  ile orantılıdır. 3.23 ifadesi X-ışınları kristalografisinde çok önemli bir yere sahiptir. Çünkü her hangi bir hkl yansımalarının şiddetini atomların konumlarına ait bilgilerden yararlanarak hesaplamak imkânını verir. Burada strüktür faktörü hesabıyla ilgili olarak basit iki örnek verilebilir:

En basit hal orijinde yalnız bir atom bulunduğu yani atom koordinatlarının 000 olduğu durumdur. Böylece bu yapının strüktür faktörü eşitlik 3.23’den yararlanarak,

$$F = fe^{2\pi i (0)} \quad 3.24$$

olarak bulunur. Her iki tarafın karesini alarak,

$$F^2=f^2 \quad 3.25$$

ifadesine ulaşılır. Bu durumda  $F^2$ 'nin değeri  $hkl$ 'den bağımsız ve her yansıma için aynıdır. Başka bir örnek olarak taban merkezli hücreyi göz önüne alalım. Bu hücrenin 000 ve  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$  konumlarında olmak üzere aynı cins iki atomu vardır. 3.23 ifadesini bu örneğe uygularsak,

$$F=f e^{2\pi i (0)} + f e^{2\pi i (h/2 + k/2)}$$

$$F=f [ 1+e^{\pi i (h+k)} ] \quad 3.26$$

sonucu bulunur. Burada  $h$  ve  $k$  tam sayı değerleri alırlar.  $h$  ve  $k$ 'nin her ikisi de çift veya her ikisi de tek ise yani karışık değil ise toplamları daima çifttir ve  $e^{\pi i (h+k)}$ 'nin değeri 1'dir. Buna göre,

$$F=2f \quad h \text{ ve } k \text{ karışık değil ise,} \quad F^2=4f^2$$

olur. Diğer taraftan  $h$  ve  $k$ 'nin biri çift diğeri tek ise toplamları daima tek olur ve  $e^{\pi i (h+k)}$  -1 değerini alır. Bu durumda,

$$F=0 \quad \text{karışık } h \text{ ve } k \text{ için,}$$

$$F^2=0$$

sonucuna varılır. Dikkat edilmesi gerekir ki her iki halde de  $l$  indisinin strüktür faktörüne etkisi yoktur. Bu gibi örnekleri çoğaltmak mümkündür[4].

## 4. BÖLÜM

### TOZ KRİSTAL KIRINIM ÇALIŞMALARI

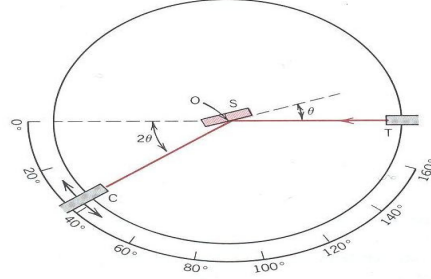
#### 4.1. X-ışınları Toz Kırınım Metodu

1916-1917 yıllarında *Debye* ile *Scherrer* ve onlardan bağımsız olarak *Hull* tarafından geliştirilen toz kırınım yöntemi, kristal yapı ile ilgili bilgi edinmek üzere en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Diğer bazı tekniklere göre toz yönteminin en büyük yararı tek (single) kristal kullanmadan kırınım desenlerini bulmayı sağlamasıdır[6]. Bu yöntemde ince toz haline getirilmiş örnek kullanılır. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet halinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenine ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir.

Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bunun sonucu olarak da uygun açılarda kırınımına uğramış ışın saçılır.  $\lambda$  ve  $\theta$ 'nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası  $d$  uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber tüpün eksenine etrafında döndürülürse, her yeni durum için başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece aynı dalga boylu ışın için farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Özel olarak, kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir[5].

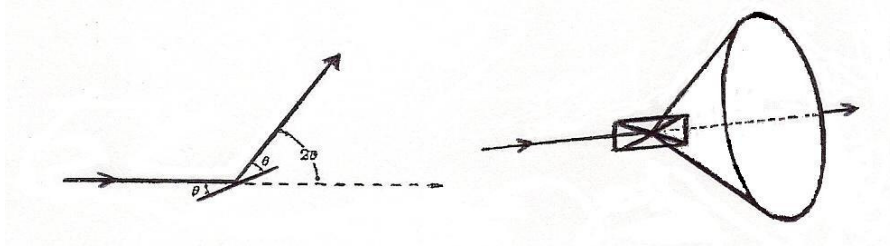
Şekil 4.1'de gösterilen kırınımı, değişik doğrultuda ve yönelmede yerleşmiş kristal tozları için düşünecek olursak, sonuçta her biri kristal örgü düzlemlerinin belirli bir takımına ait olacak şekilde ortaya çıkmış bir çok koni oluşacaktır. Daha sonra bu koniler uygun bir düzenek yardımı ile fotoğraf filmlerine kayıt edilecek olurlarsa, Bragg kanunu ile verilen eşitlik kullanılarak kristal örgü düzlemleri ile ilgili parametreler, ya

da tersine giderek bilinen bir kristal yapıdan yararlanılarak X-ışınlarının dalga boyları bulunabilir[6].

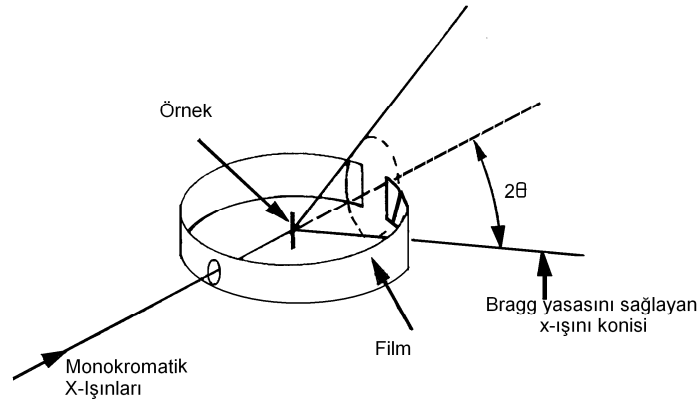


Şekil 4.1. Difraktometre.

Aşağıda toz yönteminde difraksiyon meydana getiren radyasyon konilerinin oluşumu ve filmin görünüşünü veren şekiller verilmiştir.



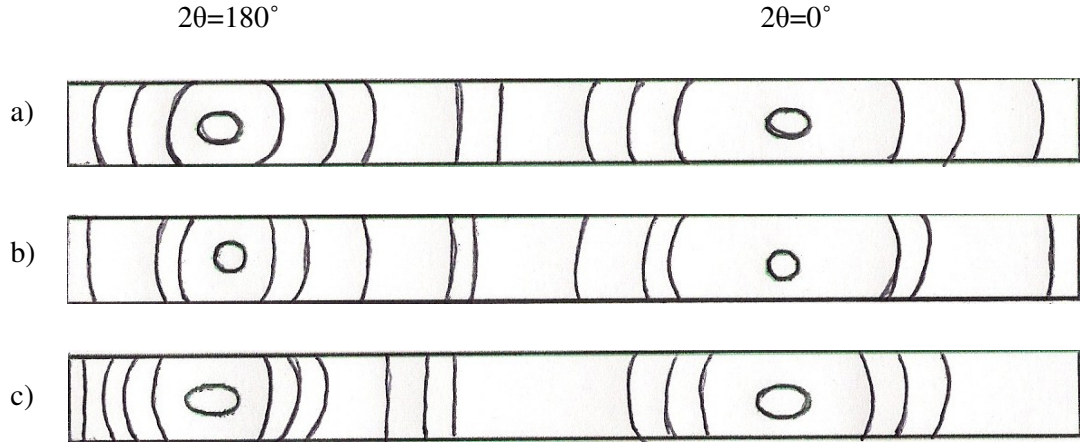
Şekil 4.2. Toz yönteminde difraksiyon meydana getiren radyasyon konilerinin oluşumu.



Şekil 4.3. Toz fotoğrafı için deneysel geometri.

Aşağıda metal tozlardan elde edilmiş olan gerçek patronlar gösterilmiştir. Difraksiyon çizgilerinden her biri ayrı bir kristal zerresine ait çok sayıda küçük lekelerden meydana gelmiştir. Bu küçük zerreler birbirlerine o kadar yakındır ki sürekli çizgi gibi

görünürler. Çizgiler genel olarak eğridirler. Yalnız  $2\theta=90^\circ$ 'ye karşılık gelenler doğru çizgidir. Verilen difraksiyon çizgilerinin film üzerindeki mevkilerinden  $\theta$  tayin edilebilir.  $\lambda$  bilindiğinden çizgiyi meydana getiren latis düzlemlerinin  $d$  mesafesini hesaplayabiliriz. Tersine olarak kristalin birim hücrenin şekli ve büyüklüğü biliniyorsa mümkün bütün difraksiyon çizgilerinin film üzerindeki yerlerini tayin edebiliriz[4].



Şekil 4.4. Debye-Scherrer toz patronları. a) bakır, b) tungsten, c) çinko.

Burada amacımız toz kırınım deseni verilerinde bütün pikleri indisleyebilmek ve bu verilerden yararlanarak sistemin birim hücre parametrelerini bulmaktır. Kristal sistemini belirlemede önce analitik yöntem uygulandı. Ardından, bulunan bu sonuç, TREOR90 bilgisayar programı ile elde edilen sonuçla karşılaştırıldığında birbirleri ile uyum içinde oldukları tespit edildi.

#### 4.2. Paroksetin HCL' nin Kullanım Alanları

Paroksetin HCL; major depresif bozukluk tedavisinde, obsesif kompulsif bozukluk (OKB) tanısı alan hastaların semptonlarının tedavisinde, agorafobinin eşlik ettiği ya da etmediği panik bozukluğun tedavisinde, sosyal fobi olarak da bilinen sosyal anksiyete bozukluğunun tedavisinde, yaygın anksiyete bozukluğu (GAD) tedavisinde kullanılmaktadır[14].

Paroksetin HCL ticari olarak, ARİS firması tarafından Paxera adlı ilacın etken maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu ilaçlar 10, 20, 30 ve 40 mg'lık film tabletler halinde ve 28 tabletlik blister ambalajlarda sunulmaktadır. Deneysel çalışmalarımızda Paroksetin HCL maddesi ARİS firması tarafından karşılanmıştır. Şekil 4.5'te Paxera adlı ilaç

gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Etken maddesi Paroksetin HCL olan Paxera adlı ilaç.

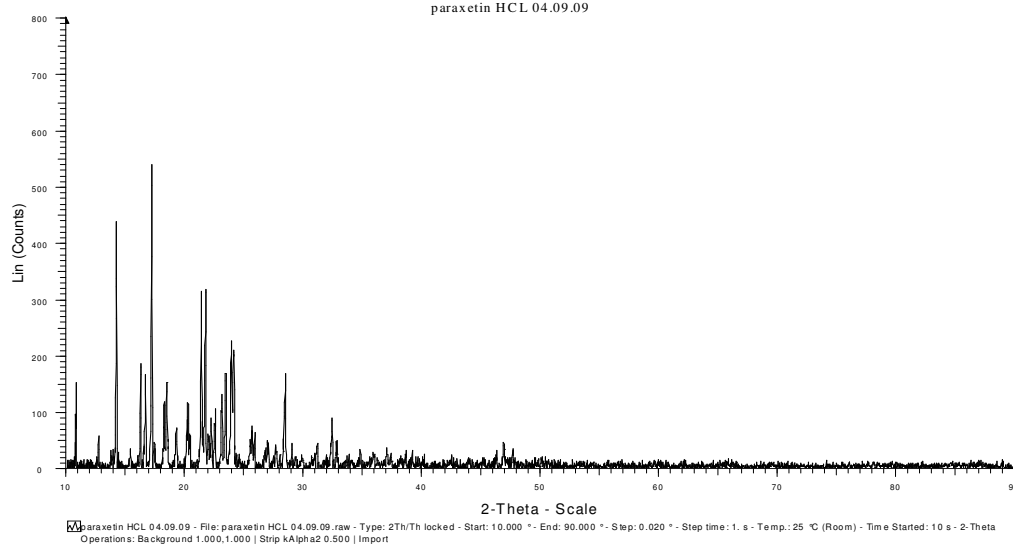
IMS Health adlı bir kuruluş tarafından yapılan ve Forbes dergisi tarafından yayınlanan bir araştırmaya göre, dünyada en çok satan ilaçlar arasında birinci sırada kolesterol ilaçları gelirken ikinci sırada depresif bozukluk tedavisinde kullanılan antidepresan ilaçlar geliyor. Ardından tansiyon ilaçları, kansızlık tedavisinde kullanılan ilaçlar geliyor. Görüldüğü gibi antidepresan ilaçlar dünyada en çok satan ilaçlar arasında önemli bir sırada bulunmaktadır. Dolayısıyla bizim numunemiz olan ve antidepresan ilaçların etken maddesi olan Paroksetin HCL'yi önemli bir numune durumuna getiriyor.

#### 4.3. Paroksetin HCL'nin Kristal Yapısının Tayini

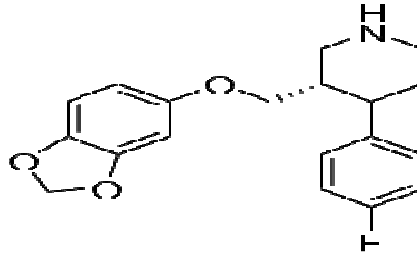
Kristal yapının toz kırınım desenlerinden, birim hücre parametrelerini ve kristal sistemini bulmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin bazıları bilgisayar programı şeklinde oluşturulmuş, bazıları da matematiksel işlemler şeklinde kullanıcılara sunulmuştur. Paroksetin HCL'nin kristal yapısının tayin edilmesinde ve toz kırınım deseninin indislenmesinde analitik yöntem ve bilgisayar programları kullanılmıştır.

Analitik yöntemde, numunenin toz kırınım deseni verileri üzerine çeşitli testler yapılır. Bilindiği gibi yedi kristal sistemi mevcuttur. Her bir kristal sistemi için  $d$  düzlemler arası mesafe ile  $hkl$  Miller indisleri arasındaki bağıntılar birbirinden farklıdır. Bu bağıntıları Bragg kanununda yerine koyarsak her bir kristal sistemi için,  $\sin\theta$  değerleri ile  $hkl$  Miller indislerini birbirine bağlayan karakteristik bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıları kırınım desenine uygulayarak numunenin kristal sistemi tayin edilebilir. Burada amaç, toz kırınım deseni verilerini, simetrisi en yüksek olan kristal sistemine uydurabilmektir. Bu nedenle işlemlere kübik kristal sisteminden başlanılır ve simetri derecesine göre elimizdeki veriler her bir kristal sistemine göre test edilir[15]. Aşağıda

Paroksetin HCL'nin toz kırınım deseni verileri ve paroksetin HCL'nin açık formülü bulunmaktadır.



Şekil 4.6. Paroksetin HCL'nin toz kırınım deseni.



Şekil 4.7. Paroksetin HCL'nin açık formülü.

#### 4.4.1. Kübik Test

Bir numunenin toz deseni incelenirken ilk basamak, numunenin kristal sisteminin kübik olup olmadığına bakmaktır. Çünkü simetrisi en yüksek olan sistem kübik yapıdır. Eğer değilse, numunenin diğer kristal sistemlerinde olup olmadığına bakılmalıdır. Kübik sistem için düzlemler arası uzaklıkla hücre kenarı arasındaki ilişki,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 4.1$$

ifadesi ile verilir.  $d_{hkl}$ 'yi Bragg kanunu ifadesinde yerine koyarsak,

Tablo 4.1. Paroksetin HCL'nin toz kırınım deseni verileri.

2θ	d(A°)	I	I/I <sub>0</sub>	2θ	d(A°)	I	I/I <sub>0</sub>
10.798	8.18666	151	30.1	31.131	2.87058	36.0	7.3
12.646	6.99409	40.5	8.1	31.942	2.79959	21.7	4.3
13.804	6.41016	21.1	4.2	32.397	2.76126	88.5	17.7
14.173	6.24388	438	87.5	32.842	2.72487	47.4	9.5
14.640	6.04580	9.80	2.0	33.664	2.66016	11.4	2.3
15.347	5.76888	31.2	6.2	34.758	2.57892	19.0	3.8
16.233	5.45606	183	36.5	35.903	2.49925	25.3	5.0
16.626	5.32778	146	29.2	37.056	2.42408	32.7	6.5
17.167	5.16124	500	100.0	38.207	2.35365	19.0	3.8
18.401	4.81763	110	21.9	38.624	2.32921	24.6	4.9
19.252	4.60665	69.9	14.0	39.171	2.29794	17.8	3.6
20.258	4.37999	116	23.2	40.140	2.24467	14.5	2.9
21.360	4.15651	314	62.8	42.429	2.12871	11.0	2.2
21.700	4.09215	318	63.5	43.967	2.05776	15.1	3.0
22.120	4.01530	42.1	8.4	45.247	2.00246	15.2	3.0
22.528	3.94360	85.2	17.0	46.295	1.95957	19.7	3.9
23.080	3.85050	115	22.9	46.956	1.93350	41.3	8.3
23.420	3.79536	166	33.1	47.759	1.90287	29.7	5.9
24.007	3.70391	102	20.3	49.700	1.83297	5.34	1.1
25.618	3.47446	64.2	12.8	52.100	1.75405	7.13	1.4
26.948	3.30591	49.2	9.8	60.755	1.52325	7.87	1.6
27.683	3.13485	135	27.0	76.150	1.24909	8.80	1.8
29.034	3.07305	40.8	8.1	77.749	1.22734	8.84	1.8
29.859	2.98993	20.6	4.1	87.171	1.11729	8.82	1.8
30.780	2.90255	14.0	2.8	89.082	1.09821	11.8	2.4

$$2d \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad 4.2$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

sonucuna ulaşırız. Burada  $\frac{\lambda^2}{4a^2}$  ifadesi sabit bir sayıdır. Bu ifadeyi A olarak tayin edersek,

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2) \quad 4.3$$

formülünü elde ederiz. 4.3 bağıntısını elimizdeki toz kırınım deseni verilerine uygulayarak numunenin kübik yapıya sahip olup olmadığını anlayabiliriz. Bu ifadeye



oluruz. Oluşturduğumuz tablo 4.4 yani Paroksetin HCL numunesinin kübik test tablosu incelediğinde ortak bir sayı değerine rastlanmadığı için numunenin kübik kristal sistemine sahip olmadığı sonucunu çıkarırız.

#### 4.4.2. Bir Kübik Test Uygulaması

##### NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O için Kübik Testin Uygulanması

NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O numunesinin kırınım deseni verilerini elde ettiğimiz kaynak EK-2’de verilmiştir. İlk olarak bu kırınım deseni verilerinden yararlanarak NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O için kübik test tablosu oluşturuldu(tablo 4.5).

Oluşturulan tablo 4.5’ten yararlanılarak, tablodaki en küçük sayıların tekrar sayılarını bulabilmek için tekrar tablosu oluşturuldu(tablo 4.4).

Tablo 4.3. NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O için tekrar tablosu.

Sin <sup>2</sup> θ	Frekans
0,004	8 kere
0,005	7 kere
0,006	7 kere
0,001	7 kere
0,003	5 kere
0,008	5 kere
0,007	4 kere
0,002	4 kere
0,016	4 kere
0,011	4 kere
0,012	3 kere
0,014	3 kere

Tablo 4.3 incelendiğinde en çok tekrar eden en küçük sayının 0,004 olduğunu görebiliriz. Buna dayanarak 0,004 değerini A olarak kabul edebiliriz. Öncelikle *hkl* değeri içinde en küçük olan (100) düzleminden başlayarak, diğer pikleri de sırasıyla kabul ettiğimiz A değerlerinin katları olarak indisleyebilirsek seçtiğimiz A değerinin yani 0,004 değerinin doğruluğunu kabul etmiş oluruz. İlk olarak (100) düzlemi için,  $\text{Sin}^2\theta_{100}=A(1^2+0+0)=A=0,004$  elde edilir. Buradan yola çıkarak,

$$\text{Sin}^2\theta_{220}=A(2^2+2^2+0)=8A=0,032 \text{ (2.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{111}=A(1^2+1^2+1^2)=3A=0,012 \text{ (1.pik)}$$

Tablo 4.4. Paroksetin HCL için kübik test tablosu.

No:	2θ	θ	sinθ	Sin <sup>2</sup> θ	Sin <sup>2</sup> θ/2	Sin <sup>2</sup> θ/3	Sin <sup>2</sup> θ/4	Sin <sup>2</sup> θ/5	Sin <sup>2</sup> θ/6	Sin <sup>2</sup> θ/8	Sin <sup>2</sup> θ/9	Sin <sup>2</sup> θ/10	Sin <sup>2</sup> θ/11	Sin <sup>2</sup> θ/12	Sin <sup>2</sup> θ/13	Sin <sup>2</sup> θ/14
1	10.798	5.400	0.09409	0.00885	0.00443	0.00295	0.00221	0.00177	0.00148	0.00111	0.00098	0.00089	0.00080	0.00074	0.00068	0.00063
2	12.646	6.323	0.11013	0.01213	0.00607	0.00404	0.00303	0.00243	0.00202	0.00152	0.00135	0.00121	0.00110	0.00101	0.00093	0.00087
3	13.804	8.402	0.12017	0.01444	0.00722	0.00481	0.00361	0.00289	0.00241	0.00181	0.00160	0.00144	0.00131	0.00120	0.00111	0.00103
4	14.173	7.087	0.12337	0.01522	0.00761	0.00507	0.00381	0.00304	0.00254	0.00190	0.00169	0.00152	0.00138	0.00127	0.00117	0.00109
5	14.640	7.320	0.12741	0.01623	0.00812	0.00541	0.00406	0.00325	0.00271	0.00203	0.00180	0.00162	0.00148	0.00135	0.00125	0.00116
6	15.347	7.674	0.13353	0.01783	0.00892	0.00594	0.00446	0.00357	0.00297	0.00223	0.00198	0.00178	0.00162	0.00149	0.00137	0.00127
7	16.233	8.117	0.14119	0.01993	0.00992	0.00664	0.00498	0.00399	0.00332	0.00249	0.00221	0.00199	0.00181	0.00166	0.00153	0.00142
8	16.626	8.313	0.14458	0.02090	0.01045	0.00697	0.00523	0.00418	0.00348	0.00261	0.00232	0.00209	0.00190	0.00174	0.00161	0.00149
9	17.167	8.584	0.14925	0.02228	0.01114	0.00743	0.00557	0.00446	0.00371	0.00279	0.00248	0.00223	0.00203	0.00186	0.00171	0.00159
10	18.401	9.201	0.15989	0.02556	0.01278	0.00852	0.00639	0.00511	0.00426	0.00320	0.00284	0.00256	0.00232	0.00213	0.00197	0.00183
11	19.252	9.626	0.16722	0.02796	0.01398	0.00932	0.00699	0.00560	0.00466	0.00350	0.00311	0.00280	0.00254	0.00233	0.00215	0.00200
12	20.258	10.129	0.17587	0.03093	0.01547	0.01031	0.00773	0.00619	0.00516	0.00387	0.00344	0.00309	0.00281	0.00258	0.00238	0.00221
13	21.360	10.680	0.18532	0.03434	0.01717	0.01145	0.00859	0.00687	0.00572	0.00429	0.00382	0.00343	0.00312	0.00286	0.00264	0.00245
14	21.700	10.850	0.18824	0.03543	0.01772	0.01181	0.00886	0.00709	0.00591	0.00443	0.00394	0.00354	0.00322	0.00295	0.00273	0.00253
15	22.120	11.060	0.19184	0.03680	0.01840	0.01227	0.00920	0.00736	0.00613	0.00460	0.00409	0.00368	0.00335	0.00307	0.00283	0.00263
16	22.528	11.264	0.19533	0.03815	0.01908	0.01272	0.00954	0.00763	0.00636	0.00477	0.00424	0.00382	0.00347	0.00318	0.00293	0.00273
17	23.080	11.540	0.20005	0.04002	0.02001	0.01334	0.01001	0.00800	0.00667	0.00500	0.00445	0.00400	0.00364	0.00334	0.00308	0.00286
18	23.420	11.710	0.20296	0.04119	0.02060	0.01373	0.01030	0.00824	0.00687	0.00515	0.00458	0.00412	0.00374	0.00343	0.00317	0.00294
19	24.007	12.004	0.20797	0.04325	0.02163	0.01442	0.01081	0.00865	0.00721	0.00541	0.00481	0.00433	0.00392	0.00360	0.00333	0.00309
20	25.618	12.809	0.22170	0.04915	0.02458	0.01638	0.01229	0.00983	0.00819	0.00614	0.00546	0.00492	0.00447	0.00410	0.00378	0.00351
21	26.948	13.474	0.23300	0.05429	0.02715	0.01810	0.01357	0.01086	0.00905	0.00679	0.00603	0.00543	0.00494	0.00452	0.00418	0.00388
22	27.683	13.842	0.23923	0.05723	0.02862	0.01908	0.01431	0.01145	0.00954	0.00715	0.00636	0.00572	0.00520	0.00477	0.00440	0.00409
23	28.449	14.225	0.24572	0.06038	0.03019	0.02013	0.01510	0.01208	0.01006	0.00755	0.00671	0.00604	0.00549	0.00503	0.00464	0.00431
24	29.034	14.517	0.25067	0.06284	0.03142	0.02095	0.01571	0.01257	0.01047	0.00786	0.00698	0.00628	0.00571	0.00524	0.00483	0.00449
25	29.859	14.930	0.25763	0.06637	0.03319	0.02212	0.01659	0.01327	0.01106	0.00830	0.00737	0.00664	0.00603	0.00553	0.00511	0.00474
26	30.780	15.390	0.26539	0.07043	0.03522	0.02348	0.01761	0.01409	0.01174	0.00880	0.00783	0.00704	0.00640	0.00587	0.00542	0.00503
27	31.131	15.566	0.26834	0.07201	0.03600	0.02400	0.01800	0.01440	0.01200	0.00900	0.00800	0.00720	0.00655	0.00600	0.00554	0.00514
28	31.942	15.971	0.27515	0.07571	0.03786	0.02524	0.01893	0.01514	0.01262	0.00946	0.00841	0.00757	0.00688	0.00631	0.00582	0.00538
29	32.397	16.199	0.27897	0.07782	0.03891	0.02594	0.01946	0.01556	0.01297	0.00973	0.00865	0.00778	0.00707	0.00649	0.00599	0.00556
30	32.842	16.421	0.28269	0.07991	0.03996	0.02664	0.01998	0.01599	0.01332	0.00999	0.00888	0.00799	0.00726	0.00666	0.00615	0.00571
31	33.664	16.832	0.28957	0.08385	0.04193	0.02795	0.02096	0.01677	0.01398	0.01048	0.00932	0.00839	0.00762	0.00699	0.00645	0.00599
32	32.758	16.379	0.29869	0.08922	0.04461	0.02974	0.02231	0.01784	0.01487	0.01115	0.00991	0.00892	0.00811	0.00744	0.00686	0.00637
33	35.903	17.952	0.30821	0.09499	0.04750	0.03166	0.02375	0.01900	0.01583	0.01187	0.01055	0.00950	0.00864	0.00792	0.00731	0.00679
34	37.056	18.528	0.31777	0.10098	0.05049	0.03366	0.02525	0.02020	0.01683	0.01262	0.01122	0.01010	0.00918	0.00842	0.00777	0.00721
35	38.207	19.104	0.32728	0.10711	0.05356	0.03570	0.02678	0.02142	0.01785	0.01339	0.01190	0.01071	0.00974	0.00823	0.00765	0.00715
36	38.624	19.312	0.33071	0.10937	0.05469	0.03646	0.02734	0.02187	0.01823	0.01367	0.01215	0.01094	0.00994	0.00911	0.00841	0.00781
37	39.171	19.586	0.33521	0.11237	0.05619	0.03746	0.02810	0.02247	0.01873	0.01405	0.01249	0.01124	0.01022	0.00936	0.00864	0.00803
38	40.140	20.070	0.34317	0.11777	0.05889	0.03926	0.02944	0.02355	0.01963	0.01472	0.01309	0.01178	0.01071	0.00981	0.00906	0.00841
39	42.429	21.215	0.36186	0.13094	0.06547	0.04365	0.03274	0.02619	0.02182	0.01637	0.01455	0.01309	0.01190	0.01091	0.01007	0.00935
40	43.967	21.984	0.37434	0.14013	0.07007	0.04671	0.03503	0.02803	0.02336	0.01752	0.01557	0.01401	0.01274	0.01168	0.01078	0.01001
41	45.247	22.624	0.38467	0.14797	0.07399	0.04932	0.03699	0.02959	0.02466	0.01850	0.01644	0.01480	0.01345	0.01233	0.01138	0.01057
42	46.295	23.148	0.39310	0.15453	0.07727	0.05151	0.03863	0.03091	0.02576	0.01932	0.01717	0.01545	0.01405	0.01288	0.01189	0.01104
43	46.956	23.478	0.39840	0.15872	0.07936	0.05291	0.03968	0.03174	0.02645	0.01984	0.01764	0.01587	0.01443	0.01323	0.01221	0.01134
44	47.759	23.880	0.40481	0.16387	0.08194	0.05462	0.04097	0.03277	0.02731	0.02048	0.01821	0.01639	0.01490	0.01366	0.01261	0.01171
45	49.700	24.850	0.42024	0.17660	0.08830	0.05887	0.04415	0.03532	0.02943	0.02208	0.01962	0.01766	0.01605	0.01472	0.01358	0.01261
46	52.100	26.050	0.43916	0.19286	0.09643	0.06429	0.04822	0.03857	0.03214	0.02411	0.02143	0.01929	0.01753	0.01607	0.01484	0.01378
47	60.755	30.378	0.50570	0.25573	0.12787	0.08524	0.06393	0.05115	0.04262	0.03197	0.02841	0.02557	0.02325	0.02131	0.01967	0.01827
48	76.150	38.075	0.61670	0.38032	0.19031	0.12687	0.09516	0.07612	0.06344	0.04758	0.04229	0.03806	0.03460	0.03172	0.02928	0.02719
49	77.749	38.875	0.62762	0.39391	0.19696	0.13130	0.09848	0.07878	0.06565	0.04924	0.04377	0.03939	0.03581	0.03283	0.03030	0.02814
50	87.171	43.586	0.68944	0.47533	0.23767	0.15844	0.11883	0.09507	0.07922	0.05942	0.05281	0.04753	0.04321	0.03961	0.03656	0.03395
51	89.082	44.541	0.70142	0.49199	0.24600	0.16400	0.12300	0.09840	0.08200	0.06150	0.05467	0.04920	0.04473	0.04100	0.03785	0.03514

$$\sin^2\theta_{222}=A(2^2+2^2+2^2)=12A=0,048 \text{ (3.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{321}=A(3^2+2^2+1^2)=14A=0,056 \text{ (4.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{331}=A(3^2+3^2+1^2)=19A=0,076 \text{ (bu değer yok)}$$

$$\sin^2\theta_{410}=A(4^2+1^2+0)=17A=0,068 \text{ (5.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{422}=A(4^2+2^2+2^2)=24A=0,096 \text{ (6.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{511}=A(5^2+1^2+1^2)=27A=0,108 \text{ (bu değer yok)}$$

$$\sin^2\theta_{540}=A(5^2+4^2+0)=41A=0,164 \text{ (7.pik)}$$

Görüldüğü gibi iki pik hariç bütün pikleri indisleyebildik. Dolayısıyla yaptığımız seçimin doğru olduğunu söyleyebiliriz. Ve  $A=\lambda^2/4a^2$  eşitliği yardımıyla da birim hücre parametrelerini belirleyebiliriz. Dalga boyu PDF kütüğünden  $1,5406\text{\AA}$  değerinde okundu. Buna göre,

$$A=\lambda^2/4a^2 \text{ ise, } a=12,1795\text{\AA}$$

elde edilir. Analitik yöntemde kullandığımız verileri, TREOR90 programında da kullanarak birim hücre parametresini  $a=12,2138\text{\AA}$  olarak bulduk. TREOR90 programından elde ettiğimiz sonuçları gösteren tablo 4.6'daki birim hücre parametreleri ile bizim bulduğumuz değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu görüldü.

#### 4.4.3. Tetragonal Test

Tetragonal yapının kübik yapıdan farkı birim hücre eksenlerinin  $a=b\neq c$  olmasıdır. Bu durumda tetragonal kristal sisteminde düzlemler arası uzaklık,

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad 4.4$$

ile verilmiştir. 4.4 ifadesini Bragg kanununda yerine koyalım,

$$2d \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Tablo 4.5. NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> •12H<sub>2</sub>O için kübik test tablosu.

no:	d	sin <sup>2</sup> θ	sin <sup>2</sup> θ/2	sin <sup>2</sup> θ/3	sin <sup>2</sup> θ/4	sin <sup>2</sup> θ/5	sin <sup>2</sup> θ/6	sin <sup>2</sup> θ/8	sin <sup>2</sup> θ/9	sin <sup>2</sup> θ/10	sin <sup>2</sup> θ/11	sin <sup>2</sup> θ/12	sin <sup>2</sup> θ/13	sin <sup>2</sup> θ/14
1	7,05	0,01119	0,0056	0,00373	0,0028	0,00224	0,00187	0,0014	0,00124	0,00112	0,00102	0,00093	0,00086	0,0008
2	4,314	0,03188	0,01594	0,01063	0,00797	0,00638	0,00531	0,00399	0,00354	0,00319	0,0029	0,00266	0,00245	0,00228
3	3,526	0,04773	0,02387	0,01591	0,01193	0,00955	0,00796	0,00597	0,0053	0,00477	0,00434	0,00398	0,00367	0,00341
4	3,263	0,05573	0,02787	0,01858	0,01393	0,01115	0,00929	0,00697	0,00619	0,00557	0,00507	0,00464	0,00429	0,00398
5	2,962	0,06763	0,03382	0,02254	0,01691	0,01353	0,01127	0,00845	0,00751	0,00676	0,00615	0,00564	0,0052	0,00483
6	2,493	0,09547	0,04774	0,03182	0,02387	0,01909	0,01591	0,01193	0,01061	0,00955	0,00868	0,00796	0,00734	0,00682
7	1,9077	0,16304	0,08152	0,05435	0,04076	0,03261	0,02717	0,02038	0,01812	0,0163	0,01482	0,01359	0,01254	0,01165

Tablo 4.6. NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O için kübik test TREOR90 bilgisayar programı sonucu.

```

** CUBIC TEST ***** MAX. VOLUME= 2000.
SELECTED BASE LINES (1) (2)
BASE LINE ONE.(HKL)-MAX=    4    4    4 MAX H+K+L=    6
NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES =    6
TOTAL NUMBER OF LINES =    6
A = 12.213806 .001124 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG
B = 12.213806 .001124 A BETA = 90.000000 .000000 DEG
C = 12.213806 .001124 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG
UNIT CELL VOLUME = 1822.02 A**3
  H   K   L SST-OBS  SST-CALC  DELTA  2TH-OBS 2TH-CALC D-
OBS  FREE PARAM.
  1   1   1 .011931 .011933 -.000001 12.542 12.543
7.0520
  2   2   0 .031883 .031820 .000062 20.572 20.551
4.3140
  3   2   1 .055729 .055686 .000044 27.310 27.299
3.2630
  4   1   0 .067631 .067619 .000013 30.147 30.144
2.9620
  4   2   2 .095472 .095461 .000010 35.996 35.994
2.4930
  5   4   0 .163042 .163080 -.000038 47.630 47.636
1.9077
NUMBER OF OBS. LINES =    6
NUMBER OF CALC. LINES =    6
M( 6)= 66 AV.EPS.= .0000281
F 6 = 20.( .007129, 44)
  0 LINES ARE UNINDEXED
M-TEST= 66 UNINDEXED IN THE TEST= 0

```

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}l^2 \quad 4.5$$

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = A \text{ ve } C = \frac{\lambda^2}{4c^2} \text{ tanımlarını kullanırsak 4.5 ifadesi,}$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + Cl^2 \quad 4.6$$

halini alır. Bu ifadeyi Paroksetin HCL'nin toz kırınım deseni verilerine uygulayarak mevcut sistemin tetragonal olup olmadığı anlaşılabilir.

Burada kübik yapıdan farklı olarak A sabitinin yanında, C sabitini de göz önüne almalıyız. İlk etapta 4.6 eşitliğini  $hk0$  düzlemleri için yazarsak,

$$\sin^2 \theta_{hk0} = A(h^2 + k^2) \quad 4.7$$

ifadesini elde ederiz. Burada çeşitli düzlemler için  $\sin^2 \theta_{hk0}$  değerlerini yazalım.

$$\begin{aligned} q_1 &= \sin^2 \theta_{100} = A & q_5 &= \sin^2 \theta_{220} = 8A \\ q_2 &= \sin^2 \theta_{110} = 2A & q_6 &= \sin^2 \theta_{300} = 9A \\ q_3 &= \sin^2 \theta_{200} = 4A & q_7 &= \sin^2 \theta_{310} = 10A \\ q_4 &= \sin^2 \theta_{210} = 5A & q_8 &= \sin^2 \theta_{320} = 13A \end{aligned} \quad 4.8$$

4.8 ifadesine dikkat edersek q değerleri arasında,

$$q_2/q_1 = q_3/q_2 = q_5/q_3 = q_7/q_4 = 2 \quad 4.9$$

şeklinde bir oran olduğunu görürüz. Bu oran, kübik ve tetragonal kristal sistemleri dışındaki diğer sistemlerde oluşmaz[16]. Burada  $hk0$  düzlemlerinden meydana gelen yansımalar için q değerleri arasında, belli oranların olduğunu görmekteyiz. Kırınım deseni verilerinden yararlanarak,  $\sin^2 \theta_{hkl}$  değerlerinin birbirlerine oranlarından oluşan bir tablo hazırlayabiliriz. Eğer bu tabloda tam sayı değerleri bulabilirsek sistemin tetragonal olduğunu düşünebiliriz. Bunun için elimizdeki pik sayılarının da fazla olması

gerekmektedir. Çünkü burada düzlemleri,  $hk0$  olarak sınırladık. Aslında gerek tetragonal yapı için olsun, gerek kübik kristal sistemi için olsun bu tablolar asıl olarak elimizdeki numunenin düzenli bir kristal yapıya sahip olup olmadığını ipuçlarını verir. Numunenin asıl kristal yapısı indisleme esnasında ortaya çıkar. Bunun için kırınım desenindeki piklerin en az açıkta kalacak şekilde indislenmesi gerekmektedir.

Tablo 4.7 Paroksetin HCL'nin kırınım desenindeki  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerleri arasındaki oranları vermektedir. Tabloya bakıldığı zaman Paroksetin HCL için kırınım desenleri arasında belli bazı oranların olmadığını görmekteyiz. 3. ve 7. sütunda bazı tam sayı değerlerine rastlanmakla beraber bunlar önemsizdir ve Paroksetin HCL'nin kırınım deseni verileri tetragonal yapıya göre indislenememektedir.

#### 4.4.4. Bir Tetragonal Test Uygulaması

##### ZnF<sub>2</sub> için Tetragonal Test Uygulaması

ZnF<sub>2</sub> numunesinin toz kırınım deseni verilerinden yararlanılarak elde edilen  $\sin^2\theta$  değerleri tablonun birinci sütununa yazılır. Birinci sütundaki  $\sin^2\theta$  değerleri öncelikle birinci sıradaki  $\sin^2\theta$  değerine bölünerek elde edilen değerler ikinci sütuna sırasıyla yazılır. Ardından yine birinci sütundaki  $\sin^2\theta$  değerlerine bu sefer ikinci sıradaki  $\sin^2\theta$  değeri bölünerek elde edilen değerler de üçüncü sütuna sırasıyla yazılır. Bu işlem sırasıyla diğer  $\sin^2\theta$  değerleri için de yapılarak oran tablosu oluşturulur. Bu şekilde oluşturulan tablo bizim ZnF<sub>2</sub> için oluşturduğumuz oran tablosu (tablo 4.8) olacaktır.

Tablo 4.8 oran tablosunda en küçük değere sahip olan 0,0535 değerini denklem 4.6'da yerine koyarız. Denklem 4.6'da en küçük  $\sin^2\theta$  değerinin elde edilebilmesi için en küçük  $hkl$  değerleri de 100 olarak indislenir.

$\sin^2\theta_{hkl}=A(h^2+k^2)+l^2C$  denklemine göre 100 için,

$\sin^2\theta_{100}=h^2A=0,0535$  olarak kabul ederiz. Diğer  $\sin^2\theta_{h00}$  değerlerini de indislemeye çalışırız. Eğer diğer  $\sin^2\theta_{h00}$  değerlerini de indislersek seçimimizin doğru olabileceğini düşünebiliriz.

$$\sin^2\theta_{200}=4A=0,2140 \text{ (7.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{300}=9A=0,4815 \text{ (19.pik)}$$

Tablo 4.7. Paroksetin HCL için oran tablosu.

No:	Sin <sup>2</sup> θ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0.00885															
2	0.01213	1.37														
3	0.01444	1.63	1.19													
4	0.01522	1.72	1.25	1.05												
5	0.01623	1.83	1.34	1.12	1.07											
6	0.01783	2.01	1.47	1.23	1.17	1.10										
7	0.01993	2.25	1.64	1.38	1.31	1.23	1.12									
8	0.02090	2.36	1.72	1.45	1.37	1.29	1.17	1.05								
9	0.02228	2.52	1.84	1.54	1.46	1.37	1.25	1.12	1.07							
10	0.02556	2.89	2.11	1.77	1.68	1.57	1.43	1.28	1.22	1.15						
11	0.02796	3.16	2.31	1.94	1.84	1.72	1.57	1.40	1.34	1.25	1.09					
12	0.03093	3.49	2.55	2.14	2.03	1.91	1.73	1.55	1.48	1.39	1.21	1.11				
13	0.03434	3.88	2.83	2.38	2.26	2.12	1.93	1.73	1.64	1.54	1.34	1.23	1.11			
14	0.03543	4.00	2.92	2.45	2.33	2.18	1.99	1.78	1.70	1.59	1.39	1.27	1.15	1.03		
15	0.03680	4.16	3.03	2.55	2.42	2.27	2.06	1.85	1.76	1.65	1.44	1.32	1.19	1.07	1.04	
16	0.03815	4.31	3.15	2.64	2.51	2.35	2.14	1.91	1.83	1.71	1.49	1.36	1.23	1.11	1.08	1.04
17	0.04002	4.52	3.30	2.77	2.63	2.47	2.24	2.01	1.91	1.80	1.57	1.43	1.29	1.17	1.13	1.09
18	0.04119	4.65	3.40	2.85	2.71	2.54	2.31	2.07	1.97	1.85	1.61	1.47	1.33	1.20	1.16	1.12
19	0.04325	4.89	3.57	3.00	2.84	2.66	2.43	2.17	2.07	1.94	1.69	1.55	1.40	1.26	1.22	1.18
20	0.04915	5.55	4.05	3.40	3.23	3.03	2.76	2.47	2.35	2.21	1.92	1.76	1.59	1.43	1.39	1.34
21	0.05429	6.13	4.48	3.76	3.57	3.35	3.04	2.73	2.60	2.44	2.12	1.94	1.76	1.58	1.53	1.48
22	0.05723	6.47	4.72	3.96	3.76	3.53	3.21	2.87	2.74	2.57	2.24	2.05	1.85	1.67	1.62	1.56
23	0.06038	6.82	4.98	4.18	3.97	3.72	3.39	3.03	2.89	2.71	2.36	2.16	1.95	1.76	1.70	1.64
24	0.06284	7.10	5.18	4.35	4.13	3.87	3.52	3.15	3.01	2.82	2.46	2.25	2.03	1.83	1.77	1.71
25	0.06637	7.50	5.47	4.60	4.36	4.09	3.72	3.33	3.18	2.98	2.60	2.37	2.15	1.93	1.87	1.80
26	0.07043	7.96	5.81	4.89	4.63	4.34	3.95	3.53	3.37	3.16	2.76	2.52	2.28	2.05	1.99	1.91
27	0.07201	8.14	5.94	4.99	4.73	4.44	4.04	3.61	3.45	3.23	2.82	2.58	2.33	2.10	2.03	1.96
28	0.07571	8.55	6.24	5.24	4.97	4.66	4.25	3.79	3.62	3.40	2.96	2.71	2.45	2.20	2.14	2.06
29	0.07782	8.79	6.42	5.39	5.11	4.79	4.36	3.90	3.72	3.49	3.04	2.78	2.52	2.27	2.20	2.11
30	0.07991	9.03	6.59	5.53	5.25	4.92	4.48	4.01	3.82	3.59	3.13	2.86	2.58	2.33	2.26	2.17
31	0.08385	9.47	6.91	5.81	5.51	5.17	4.70	4.21	4.01	3.76	3.28	3.00	2.71	2.44	2.37	2.28
32	0.08922	10.08	7.36	6.18	5.86	5.50	5.00	4.48	4.27	4.00	3.39	3.19	2.88	2.60	2.52	2.42
33	0.09499	10.73	7.83	6.58	6.24	5.85	5.33	4.77	4.54	4.26	3.72	3.40	3.07	2.77	2.68	2.58
34	0.10098	11.41	8.32	6.99	6.63	6.22	5.66	5.07	4.83	4.53	3.95	3.61	3.26	2.94	2.85	2.74
35	0.10711	12.10	8.83	7.42	7.04	6.60	6.01	5.37	5.12	4.81	4.19	3.83	3.46	3.12	3.02	2.91
36	0.10937	12.36	9.02	7.57	7.19	6.74	6.13	5.49	5.23	4.91	4.28	3.91	3.54	3.18	3.09	2.97
37	0.11237	12.70	9.26	7.78	7.38	6.92	6.30	5.64	5.38	5.04	4.40	4.02	3.63	3.27	3.17	3.05
38	0.11777	13.31	9.71	8.16	7.74	7.26	6.61	5.91	5.63	5.29	4.61	4.21	3.81	3.43	3.32	3.20
39	0.13094	14.80	10.79	9.07	8.60	8.07	7.34	6.60	6.27	5.89	5.12	4.68	4.23	3.81	3.70	3.56
40	0.14013	15.83	11.55	9.70	9.21	8.63	7.86	7.03	6.70	6.29	5.48	5.01	4.53	4.08	3.96	3.81
41	0.14797	16.72	12.20	10.25	9.72	9.12	8.30	7.42	7.08	6.64	5.79	5.29	4.78	4.31	4.18	4.02
42	0.15453	17.46	12.74	10.70	10.15	9.52	8.67	7.75	7.39	6.94	6.05	5.53	5.00	4.50	4.36	4.20
43	0.15872	17.93	13.08	10.99	10.43	9.78	8.90	7.96	7.59	7.12	6.21	5.68	5.13	4.62	4.48	4.31
44	0.16387	18.52	13.51	11.35	10.77	10.10	9.19	8.22	7.84	7.36	6.41	5.86	5.30	4.77	4.62	4.45
45	0.17660	19.95	14.56	12.23	11.60	10.88	9.90	8.86	8.45	7.93	6.91	6.32	5.71	5.14	4.98	4.80
46	0.19286	21.79	15.90	13.36	12.67	11.88	10.82	9.68	9.23	8.66	7.55	6.90	6.24	5.62	5.44	5.24
47	0.25573	28.90	21.08	17.71	16.80	15.76	14.34	12.83	12.24	11.48	10.01	9.15	8.27	7.45	7.22	6.95
48	0.38032	42.97	31.35	26.34	24.99	23.43	21.33	19.08	18.20	17.07	14.89	13.60	12.30	11.08	10.73	10.33
49	0.39391	44.51	32.47	27.28	25.88	24.27	22.09	19.76	18.85	17.68	15.41	14.09	12.74	11.47	11.12	10.70
50	0.47533	53.71	39.19	32.92	31.23	29.29	26.66	23.85	22.74	21.33	18.60	17.00	15.37	13.84	13.42	12.92
51	0.49199	55.60	40.56	34.07	32.33	30.31	27.59	24.69	23.54	22.08	19.25	17.60	15.91	14.33	13.89	13.37

$$\sin^2\theta_{400}=16A=0,856 \text{ (33.pik)}$$

Görüldüğü gibi bu seçimimizle 0,0535'in sadece 4, 9, 16 katındaki değerler indislenmiş fakat 2 ve 3 katındaki değerlere karşılık gelen pikler indislenememiştir. Bu durumda seçimimiz doğru değildir ve başka bir düzlem kabulünde bulunuruz. Bu sefer de bu yansımanın 101 düzlemine karşı geldiğini farz edelim. Bu kabul doğrultusunda pikleri indislemeğe çalışalım. Denklem 4.6'ya göre,

$\sin^2\theta_{101}=A(1^2+0)+1^2C=A+C=0,0535$  olarak kabul edilir. Bu kabule göre bütün  $\sin^2\theta_{h01}$  değerlerini indislemeğe çalışalım.

$$\sin^2\theta_{202}=A(2^2+0^2)+2^2C=4(A+C)=0,2140 \text{ (7.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{303}=A(3^2+0^2)+3^2C=9(A+C)=0,4815 \text{ (19.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{404}=A(4^2+0^2)+4^2C=16(A+C)=0,856 \text{ (33.pik)}$$

Bu seçimimizde de 0,0535'in sadece 4, 9, 16 katları indislenebildik. O zaman bu seçimimizin de yanlış olur ve yeni bir kabul yapmamız lazım. Şimdi de 0,0535'in  $\sin^2\theta_{110}$ 'a karşılık geldiğini düşünelim.

$$\sin^2\theta_{110}=A(1^2+1^2)+0^2C=2A=0,0535$$

Dersek, bu durumda  $A=0,0268$  olur. Diğer  $\sin^2\theta_{hk0}$  değerlerini de bu kabul doğrultusunda indislemeğe çalışalım. Eğer bütün pikleri indileyebilirsek kabulümüzün doğru olduğunu söyleyebiliriz.

$$\sin^2\theta_{220}=A(2^2+2^2)+0=8A=0,2144 \text{ (7.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{330}=A(3^2+3^2)+0=18A=0,4824 \text{ (19.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{440}=A(4^2+4^2)+0=32A=0,8576 \text{ (33.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{120}=\sin^2\theta_{210}=A(1^2+2^2)+0=5A=0,134 \text{ (5.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{130}=\sin^2\theta_{310}=A(1^2+3^2)+0=10A=0,268 \text{ (9.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{140}=\sin^2\theta_{410}=A(1^2+4^2)+0=17A=0,4556 \text{ (17.pik)}$$

Tablo 4.8: ZnF<sub>2</sub> için oran tablosu.

No:	Sin <sup>2</sup> θ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0,05351															
2	0,08724	1,63														
3	0,1069		2	1,23												
4	0,11364	2,13	1,3	1,06												
5	0,13353	2,5	1,53	1,25	1,18											
6	0,1942	3,63	2,23	1,82	1,71	1,45										
7	0,21378	4	2,45	2	1,88		1,1									
8	0,24226	4,53	2,78	2,27	2,13	1,81	1,25	1,13								
9	0,26727	4,99	3,06	2,5	2,35	2	1,38	1,25	1,1							
10	0,29543	5,52	3,39	2,76	2,6	2,21	1,52	1,38	1,22	1,11						
11	0,30106	5,63	3,45	2,82	2,65	2,25	1,55	1,41	1,24	1,13	1,02					
12	0,32795	6,13	3,76	3,07	2,89	2,46	1,69	1,53	1,35	1,23	1,11	1,09				
13	0,34901	6,52	4	3,26	3,07	2,61	1,8	1,63	1,44	1,31	1,18	1,16	1,06			
14	0,37571	7,02	4,31	3,51	3,31	2,81	1,93	1,76	1,55	1,41	1,27	1,25	1,15	1,08		
15	0,40817	7,63	4,68	3,82	3,59	3,06	2,1	1,91	1,68	1,53	1,38	1,36	1,24	1,17	1,09	
16	0,42774	7,99	4,9	4	3,76	3,2	2,2	2	1,77	1,6	1,45	1,42	1,3	1,23	1,14	1,05
17	0,45474	8,5	5,21	4,25	4	3,4	2,34	2,12	1,87	1,7	1,53	1,5	1,38	1,3	1,2	1,11
18	0,45554	8,51	5,22	4,26	4,01	3,41	2,35	2,13	1,88	1,71	1,54	1,51	1,39	1,31	1,21	1,12
19	0,48124	8,99	5,52	4,5	4,23	3,6	2,48	2,25	1,99	1,8	1,63	1,6	1,47	1,38	1,28	1,18
20	0,50928	9,52	5,84	4,76	4,48	3,81	2,62	2,38	2,1	1,91	1,72	1,69	1,55	1,46	1,36	1,25
21	0,51499	9,62	5,9	4,82	4,53	3,86	2,65	2,41	2,13	1,93	1,74	1,71	1,57	1,48	1,37	1,26
22	0,53493	10	6,13	5	4,71	4,01	2,75	2,5	2,21	2	1,81	1,78	1,63	1,53	1,42	1,31
23	0,57122	10,68	6,55	5,34	5,03	4,28	2,94	2,67	2,36	2,14	1,93	1,9	1,74	1,64	1,52	1,4
24	0,59802	11,18	6,85	5,59	5,26	4,48	3,08	2,8	2,47	2,24	2,02	1,99	1,82	1,71	1,59	1,47
25	0,66967	12,51	7,68	6,26	5,89	5,02	3,45	3,13	2,76	2,51	2,27	2,22	2,04	1,92	1,78	1,64
26	0,67815	12,67	7,77	6,34	5,97	5,08	3,49	3,17	2,8	2,54	2,3	2,25	2,07	1,94	1,8	1,66
27	0,69513	12,99	7,97	6,5	6,12	5,21	3,58	3,25	2,87	2,6	2,35	2,3	2,12	1,99	1,85	1,7
28	0,72351	13,52	8,29	6,77	6,37	5,42	3,73	3,38	2,99	2,71	2,45	2,4	2,21	2,07	1,93	1,77
29	0,72898	13,62	8,36	6,82	6,41	5,46	3,75	3,41	3,01	2,73	2,47	2,42	2,22	2,09	1,94	1,79
30	0,77678	14,52	8,9	7,27	6,84	5,82	4	3,63	3,21	2,91	2,63	2,58	2,37	2,23	2,07	1,9
31	0,7852	14,67	9	7,35	6,91	5,88	4,04	3,67	3,24	2,94	2,66	2,61	2,39	2,25	2,09	1,92
32	0,83614	15,63	9,58	7,82	7,36	6,26	4,31	3,91	3,45	3,13	2,83	2,78	2,55	2,4	2,23	2,05
33	0,85533	15,98	9,8	8	7,53	6,41	4,4	4	3,53	3,2	2,9	2,84	2,61	2,45	2,28	2,1
34	0,892	16,67	10,22	8,34	7,85	6,68	4,59	4,17	3,68	3,34	3,02	2,96	2,72	2,56	2,37	2,19
35	0,93717	17,51	10,74	8,77	8,25	7,02	4,83	4,38	3,87	3,51	3,17	3,11	2,86	2,69	2,49	2,3
36	0,96265	17,99	11,03	9,01	8,47	7,21	4,96	4,5	3,97	3,6	3,26	3,2	2,94	2,76	2,56	2,36

$$\sin^2\theta_{150}=\sin^2\theta_{510}=A(1^2+5^2)+0=26A=0,6968 \text{ (27.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{520}=\sin^2\theta_{250}=A(5^2+2^2)+0=29A=0,7772 \text{ (30.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{240}=\sin^2\theta_{420}=A(2^2+4^2)+0=20A=0,536 \text{ (22.pik)}$$

0,0535'in 2 katı dışındaki pikleri indisleyebildik.  $0,0535=2A$  olduğu için 0,0535'in 2 katı  $4A$  olacaktır.

$$\sin^2\theta_{020}=\sin^2\theta_{200}=A(0+2^2)+0=4A=0,1072 \text{ (3.pik)}$$

Böylece 1, 3, 5, 7, 9, 18, 19, 22, 27, 30, 33. pikleri indislemiş olduk. Şimdi de ikinci sıradaki 0,0872 değerini indislemeye çalışalım. 0,0872 değeri 0,0535 değeri ile 0,1069 değeri arasındadır.  $\sin^2\theta_{101}=0,0535$  ve  $\sin^2\theta_{200}=0,1069$  şeklinde idi. O zaman 0,0872 bu iki değer arasındaki bütün değerlere sahip olabilir. İlk olarak 0,0872 değerinin 111 indislerine karşılık geldiğini varsayalım.

$\sin^2\theta_{111}=A(1^2+1^2)+1^2C=2A+C=0,0872$  olur.  $2A=0,0535$  idi. Buradan C'yi çekersek  $C=0,0337$  olur. Ve bu kabuller çerçevesinde bütün  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerlerini indislemeye çalışalım.

$$\sin^2\theta_{222}=A(2^2+2^2)+2^2C=8A+4C=0,3488 \text{ (13.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{333}=A(3^2+3^2)+3^2C=0,7848 \text{ (31.pik)}$$

Böylece 13 ve 31.pikleri de indislemiş olduk. Şimdi de tabloda 4.sırada bulunan değer olan 0,1136'yı indislemeye çalışalım.

$$\sin^2\theta_{112}=A(1^2+1^2)+2^2C=2A+4C=0,1884$$

$$\sin^2\theta_{002}=A(0+0)+2^2C=4C=0,1348$$

Son elde ettiğimiz değerler 0,1136 seçimimizden büyük oldukları için seçimimizin yanlış olabileceğini düşünebiliriz. 0,0535'in hemen hemen bütün katlarını indisleyebildiğimiz için A'nın seçiminde hata yapmış olamayız. Fakat C'nin seçiminde hata yapmış olabiliriz. Bu sebeple 0,0872 seçimindeki 111 indislemesini 101 olarak değiştiririz. Bu değişiklik sebebiyle yukarıda 111 indis seçimimizde indisleyebildiğimiz 13 ve 31.pikleri indislemeyi iptal ederek tekrar indislememiz gerekir. Şimdi tercih

ettiğimiz yeni kabulümüze göre bütün pikleri indislemeye çalışalım.

$$\sin^2\theta_{101}=A(1^2+0)+1^2C=A+C=0,0872$$

$$\sin^2\theta_{202}=A(2^2+0)+2^2C=4A+4C=0,3488 \text{ (13.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{303}=A(3^2+0)+3^2C=9A+9C=0,7848 \text{ (31.pik)}$$

$\sin^2\theta_{h0l}$  indislemelerini yapabildiğimize göre seçimimiz doğru olabilir. O zaman bu kabuller doğrultusunda  $2A=0,0535$  ise  $A=0,0268$  dir. Ve  $A+C=0,0872$  ise buradan  $C=0,0604$  elde edilir. Şimdi bütün pikleri indislemeye çalışalım.

$$\sin^2\theta_{111}=A(1^2+1^2)+1^2C=2A+C=0,114 \text{ (4.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{222}=A(2^2+2^2)+2^2C=8A+4C=0,456 \text{ (18.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{112}=A(1^2+1^2)+2^2C=2A+4C=0,2952 \text{ (10.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{113}=A(1^2+1^2)+3^2C=2A+9C=0,5972 \text{ (24.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{121}=A(1^2+2^2)+1^2C=5A+C=0,1944 \text{ (6.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{122}=A(1^2+2^2)+2^2C=5A+4C=0,3756 \text{ (14.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{123}=A(1^2+2^2)+3^2C=5A+9C=0,6776 \text{ (26.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{301}=A(3^2+0)+1^2C=9A+C=0,3016 \text{ (11.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{311}=A(3^2+1^2)+1^2C=10A+C=0,3284 \text{ (12.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{312}=A(3^2+1^2)+2^2C=10A+4C=0,5096 \text{ (20.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{411}=A(4^2+1^2)+1^2C=17A+C=0,516 \text{ (21.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{422}=A(4^2+2^2)+2^2C=20A+4C=0,7776 \text{ (26.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{512}=A(5^2+1^2)+2^2C=26A+4C=0,9384 \text{ (35.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{501}=A(5^2+0)+1^2C=25A+C=0,7304 \text{ (29.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{600}=A(6^2+0)+0=36A=0,9648 \text{ (36.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{323}=A(3^2+2^2)+3^2C=13A+9C=0,892 \text{ (34.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{521}=A(5^2+2^2)+1^2C=29A+C=0,8376 \text{ (32.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{332}=A(3^2+3^2)+2^2C=18A+4C=0,724 \text{ (28.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{402}=A(4^2+0)+2^2C=16A+4C=0,6704 \text{ (25.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{103}=A(1^2+0)+3^2C=A+9C=0,5704 \text{ (23.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{410}=A(4^2+1^2)+0=17A=0,4556 \text{ (17.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{400}=A(4^2+0)+0=16A=0,4288 \text{ (16.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{321}=A(3^2+2^2)+1^2C=13A+C=0,4088 \text{ (15.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{002}=A(0+0)+2^2C=4C=0,2416 \text{ (8.pik)}$$

Görüldüğü gibi bu seçimimizle bütün pikleri indislemiş olduk. Demek ki yaptığımız seçimler doğrudur. O zaman  $\text{ZnF}_2$  numunesinin kristal sistemi tetragonaldir ve birim hücre parametreleri de aşağıdaki gibi hesaplanabilir. Daha önce,  $A=\frac{\lambda^2}{4a^2}$  ve  $C=\frac{\lambda^2}{4c^2}$  olarak tanımlanmıştı. A ve C değerlerini bildiğimize göre buradan sistemimizin birim hücre parametrelerini hesaplayabiliriz. Bu eşitliklerden yararlanarak a parametresini çekersek,

$$A=\frac{\lambda^2}{4a^2} \text{ ve } \lambda=1,5406\text{\AA} \text{ dur. Buradan,}$$

$$a=4,7054\text{\AA} \text{ olur.}$$

Şimdi de c için benzer uygulamaları yaparsak,

$c=3,1343\text{\AA}$  olur. Bilindiği gibi tetragonal sistemde  $a=b$ 'dir. Analitik yöntemle elde ettiğimiz sonuçlar bu şekildedir. TREOR90 bilgisayar programından elde ettiğimiz sonuçlara göre ise sistemimiz yine tetragonal ve birim hücre parametrelerimiz  $a=4,7108\text{\AA}$  ve  $c=3,1317\text{\AA}$ 'dur. Aşağıda TREOR90 bilgisayar programından elde ettiğimiz sonuçların tablosu bulunmaktadır (tablo 4.9).

Tablo 4.9. ZnF<sub>2</sub> için tetragonal TREOR90 bilgisayar programı sonucu.

SELECTED BASE LINES (1,2) (1,3) (2,3)								
BASE LINE ONE. (HKL)-MAX=		4	4	4	MAX H+K+L=	4		
BASE LINE TWO. (HKL)-MAX=		4	4	4	MAX H+K+L=	4		
NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES =				35				
TOTAL NUMBER OF LINES =				35				
A =	4.710794	.000146	A	ALFA =	90.000000	.000000	DEG	
B =	4.710794	.000146	A	BETA =	90.000000	.000000	DEG	
C =	3.131757	.000167	A	GAMMA =	90.000000	.000000	DEG	
UNIT CELL VOLUME =				69.50	A**3			
H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
FREE PARAM.								
1	1	0	.053458	.053476	-.000018	26.737	26.741	3.3316
1	0	1	.087244	.087236	.000008	34.360	34.358	2.6079
2	0	0	.106961	.106952	.000009	38.180	38.178	2.3553
1	1	1	.113684	.113974	-.000291	39.409	39.462	2.2846
2	1	0	.133530	.133690	-.000161	42.866	42.894	2.1080
2	1	1	.194194	.194189	.000005	52.294	52.293	1.7480
0	0	2	.242265	.241993	.000272	58.971	58.935	1.5650
3	1	0	.267268	.267381	-.000113	62.260	62.274	1.4900
1	1	2	.295431	.295469	-.000038	65.849	65.854	1.4172
3	0	1	.301055	.301141	-.000086	66.554	66.564	1.4039
3	1	1	.327951	.327879	.000072	69.873	69.865	1.3451
2	0	2	.349004	.348945	.000058	72.423	72.416	1.3039
2	1	2	.375712	.375683	.000029	75.607	75.603	1.2567
3	2	1	.408169	.408094	.000076	79.417	79.408	1.2057
4	0	0	.427736	.427810	-.000074	81.690	81.699	1.1778
4	1	0	.454735	.454548	.000187	84.806	84.784	1.1423
2	2	2	.455532	.455898	-.000365	84.898	84.940	1.1413
3	3	0	.481238	.481286	-.000048	87.850	87.855	1.1104
3	1	2	.509277	.509374	-.000097	91.063	91.074	1.0794
4	1	1	.514986	.515046	-.000060	91.718	91.724	1.0734
4	2	0	.534930	.534762	.000168	94.006	93.987	1.0532
1	0	3	.571215	.571222	-.000007	98.189	98.189	1.0192
1	1	3	.598016	.597960	.000056	101.305	101.299	.9961
4	0	2	.669673	.669803	-.000130	109.837	109.853	.9413
2	1	3	.678147	.678175	-.000027	110.873	110.876	.9354
5	1	0	.695134	.695191	-.000056	112.971	112.978	.9239
3	3	2	.723512	.723279	.000234	116.553	116.523	.9056
5	0	1	.728976	.728951	.000025	117.255	117.252	.9022
4	2	2	.776776	.776755	.000021	123.611	123.608	.8740
3	0	3	.785198	.785127	.000071	124.778	124.768	.8693
5	2	1	.836146	.835903	.000243	132.244	132.207	.8424
4	4	0	.855329	.855619	-.000290	135.288	135.336	.8329
3	2	3	.891999	.892079	-.000080	141.628	141.643	.8156
5	1	2	.937174	.937183	-.000010	150.968	150.970	.7957
6	0	0	.962651	.962572	.000079	157.714	157.690	.7851
NUMBER OF OBS. LINES =				35				
NUMBER OF CALC. LINES =				35				
M( 20)=	86	AV.EPS.=	.0001034					
F 20 =	50.(	.013918,	29)					
M( 30)=	81	AV.EPS.=	.0000954					
F 30 =	47.(	.012571,	51)					
M( 35)=	77	AV.EPS.=	.0001019					
F 35 =	40.(	.014378,	61)					
0	LINES ARE UNINDEXED	M-TEST=	86 UNINDEXED	IN THE TEST=	0			

#### 4.4.5. Hekzagonal Test

Hekzagonal sistemde düzlemler arası uzaklık,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad 4.10$$

ile verilmiştir[4]. Bragg kanununda bu ifadeyi yerine koyalım;

$$2d \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad \sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d} \quad \sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad 4.11$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad 4.12$$

Burada  $\frac{\lambda^2}{3a^2} = A$  ve  $\frac{\lambda^2}{4c^2} = C$  ifadelerini 4.12 eşitliğinde yerine koyarsak,

$$\sin^2 \theta = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2 \quad 4.13$$

sonucuna ulaşırız. Bu ifadeyi bir numunenin toz kırınım desenine uygulayarak o numunenin hekzagonal yapıya sahip olup olmadığını anlayabiliriz. 4.13 ifadesinde l indisini sıfır seçersek,

$$\sin^2 \theta_{hk0} = A(h^2 + hk + k^2) \quad 4.14$$

haline gelir. Böylece çeşitli yüzeylerden meydana gelen yansımalar için  $\sin^2 \theta_{hk0}$  değerleri şöyle olur:

$$\begin{aligned} q_1 &= \sin^2 \theta_{100} = A & q_5 &= \sin^2 \theta_{300} = 9A \\ q_2 &= \sin^2 \theta_{110} = 3A & q_6 &= \sin^2 \theta_{220} = 12A \\ q_3 &= \sin^2 \theta_{200} = 4A & q_7 &= \sin^2 \theta_{310} = 13A \\ q_4 &= \sin^2 \theta_{210} = 7A & q_8 &= \sin^2 \theta_{400} = 16A \end{aligned} \quad 4.15$$

Dikkat edilirse bu yansımalar arasında  $q_2/q_1=q_5/q_2=q_6/q_3=3$  oranı mevcuttur. Bu oran küçük bir olasılık dışında hekzagonal yapı hariç diğer kristal sistemlerinde meydana gelmez[15].

Paroksetin HCL'nin oran tablosuna (tablo 4.7) bakıldığında ise bu oranlardan hiç birinin olmadığı görülür. Bu durumda Paroksetin HCL'nin hekzagonal yapıya sahip olmadığı sonucuna varılır.

#### 4.4.6. Bir Hekzagonal Test Uygulaması

##### (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> için Hekzagonal Testin Uygulaması

Ek-4'te verilen (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> numunesinin d değerlerinden yararlanarak  $\sin^2\theta$  değerlerinden elde ettiğimiz oran tablosu yardımıyla (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> için hekzagonal test uygulaması yapmaya çalışacağız. Oran tablosunda ilk aramamız gereken şey tam katlardır. Bu tam katları indislemeye çalışarak tablomuzdaki bütün pikleri sırasıyla indislemek çok daha kolay olacaktır. Aşağıda (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> numunesi için elde ettiğimiz oran tablosu bulunmaktadır (tablo 4.10). Hekzagonal sistemleri belirlemede yararlandığımız ifade,  $\sin^2\theta_{hkl}=A(h^2+hk+k^2)+Cl^2$

şeklinde idi. Oran tablomuzdaki en küçük değer olan  $0,00405=\sin^2\theta_{100}$  olarak kabul edilir bu kabul doğrultusunda diğer  $\sin^2\theta_{hkl}$  piklerini indislemeye çalışırsak,

$$\sin^2\theta_{100}=A(1^2+0+0)+0=A=0,00405$$

$$\sin^2\theta_{200}=A(2^2+0+0)+0=4A=0,0162 \text{ (3.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{300}=A(3^2+0+0)+0=9A=0,03645 \text{ (7.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{400}=A(4^2+0+0)+0=16A=0,0648 \text{ (13.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{500}=A(5^2+0+0)+0=25A=0,10125 \text{ (20.pik)}$$

olur. Görüldüğü gibi bütün pikler indislenemedi. 0,00405 değerinin sadece 4, 9, 16 ve 25 katları indislenebildi. Diğer tam katlar indislenemediği için seçimimiz yanlıştır. O zaman yeni bir kabul yapmamız gerekecektir. Şimdi de  $\sin^2\theta_{101}=0,00405$  olarak kabul edersek ve bütün  $\sin^2\theta_{h0l}$  değerlerini indislemeye çalışırsak,

$$\sin^2\theta_{202}=A(2^2+0+0)+2^2C=4(A+C)=0,0162 \text{ (3.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{303}=A(3^2+0+0)+3^2C=9(A+C)=0,03648 \text{ (7.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{404}=A(4^2+0+0)+4^2C=16(A+C)=0,0648 \text{ (13.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{505}=A(5^2+0+0)+5^2C=25(A+C)=0,10125 \text{ (20.pik)}$$

olur. Yine sadece 3, 7, 13, 20.pikler indislenirken diğer pikler indislenemedi. Dolayısıyla bu seçimimizin de yanlış olduğu sonucuna varılır. Yine farklı bir seçim yaparak  $\sin^2\theta_{110}=0,00405$  olarak kabul edersek ve diğer  $\sin^2\theta_{hk0}$  değerlerini de indismeye çalışırsak,

$$\sin^2\theta_{220}=A(2^2+4+2^2)+0=12A=0,0162 \text{ (3.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{330}=A(3^2+9+3^2)+0=27A=0,03645 \text{ (7.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{440}=A(4^2+16+4^2)+0=64A=0,0648 \text{ (13.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{550}=A(5^2+25+5^2)+0=75A=0,10125 \text{ (20.pik)}$$

olur. Görüldüğü gibi yine aynı pik değerleri indislenirken yine bütün pikler indislenememiştir. Tablo 4.10'a bakarsak 2 numaralı sütunda 0,01214 değerinin 3 katının olduğu görülür. 3 kat değerini elde etmek için 110 indis takımını seçebiliriz. Bu kabul doğrultusunda diğer  $\sin^2\theta_{hk0}$  piklerini indismeye çalışalım.

$$\sin^2\theta_{110}=A(1^2+0+0)+0=3A=0,01214 \text{ (2.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{100}=A(1^2+0+0)+0=A=0,00405 \text{ (1.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{120}=A(1^2+2+2^2)+0=7A=0,02835 \text{ (4.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{130}=A(1^2+3+3^2)+0=13A=0,05265 \text{ (11.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{140}=A(1^2+4+4^2)+0=21A=0,08505 \text{ (18.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{200}=A(2^2+0+0)+0=4A=0,0162 \text{ (3.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{300}=A(3^2+0+0)+0=9A=0,03645 \text{ (7.pik)}$$

Tablo 4.10. (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> için oran tablosu.

No:	Sin <sup>2</sup> θ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0,00405															
2	0,01214	3														
3	0,01619	4	1,33													
4	0,02834	7	2,33	1,75												
5	0,02922	7,21	2,41	1,8	1,03											
6	0,03327	8,21	2,74	2,06	1,17	1,14										
7	0,03643	9	3	2,25	1,29	1,25	1,1									
8	0,03946	9,74	3,25	2,44	1,39	1,35	1,19	1,08								
9	0,0454	11,21	3,74	2,8	1,6	1,55	1,36	1,25	1,15							
10	0,04858	12	4	3	1,71	1,66	1,46	1,33	1,23	1,07						
11	0,05262	12,99	4,33	3,25	1,86	1,8	1,58	1,44	1,33	1,16	1,08					
12	0,05755	14,21	4,74	3,55	2,03	1,97	1,73	1,58	1,46	1,27	1,18	1,09				
13	0,06476	15,99	5,33	4	2,29	2,22	1,95	1,78	1,64	1,43	1,33	1,23	1,13			
14	0,06567	16,21	5,41	4,06	2,32	2,25	1,97	1,8	1,66	1,45	1,35	1,25	1,14	1,01		
15	0,07694	19	6,34	4,75	2,71	2,63	2,31	2,11	1,95	1,69	1,58	1,46	1,34	1,19	1,17	
16	0,0775	19,14	6,38	4,79	2,73	2,65	2,33	2,13	1,96	1,71	1,6	1,47	1,35	1,2	1,18	1,01
17	0,08188	20,22	6,74	5,06	2,89	2,8	2,46	2,25	2,08	1,8	1,69	1,56	1,42	1,26	1,25	1,06
18	0,08501	20,99	7	5,25	3	2,91	2,56	2,33	2,15	1,87	1,75	1,62	1,48	1,31	1,29	1,1
19	0,09403	23,22	7,75	5,81	3,32	3,22	2,83	2,58	2,38	2,07	1,94	1,79	1,63	1,42	1,43	1,22
20	0,10123	25	8,34	6,25	3,57	3,46	3,04	2,78	2,57	2,23	2,08	1,92	1,76	1,56	1,54	1,32
21	0,10618	26,22	8,75	6,56	3,75	3,63	3,19	2,91	2,69	2,34	2,19	2,02	1,85	1,64	1,62	1,38
22	0,1093	26,99	9	6,75	3,86	3,74	3,29	3	2,77	2,41	2,25	2,08	1,9	1,69	1,66	1,42
23	0,11335	27,99	9,34	7	4	3,88	3,41	3,11	2,87	2,5	2,33	2,15	1,97	1,75	1,73	1,47

$$\sin^2\theta_{400}=A(4^2+0+0)+0=16A=0,0648 \text{ (13.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{500}=A(5^2+0+0)+0=25A=0,10125 \text{ (20.pik)}$$

Şimdi de başka bir seçim daha yapıp indisleyemediğimiz değerleri de indisleyelim.

$\sin^2\theta_{101}=0,03327$  olarak kabul edersek,

$$\sin^2\theta_{101}=A(1^2+0+0)+1^2C=A+C=0,03327 \text{ (6.pik)}$$

olur. Yukarıda  $A=0,00405$  olarak kabul etmiştik ve buradaki kabulümüzden de yararlanarak  $C$ 'yi çekersek  $C=0,02922$  olarak elde ederiz. Şimdi bu seçimimizin doğru olup olmadığını anlamak için diğer pikleri indislemeye çalışalım.

$$\sin^2\theta_{220}=A(2^2+4+2^2)+0=12A=0,0486 \text{ (10.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{320}=A(3^2+6+2^2)+0=19A=0,07695 \text{ (15.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{001}=A(0+0+0)+1^2C=C=0,02922 \text{ (5.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{330}=A(3^2+9+3^2)+0=27A=0,10935 \text{ (22.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{121}=A(1^2+12+2^2)+1^2C=7A+C=0,05757 \text{ (12.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{131}=A(1^2+3+1^2)+1^2C=5A+C=0,08187 \text{ (17.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{021}=A(0+0+2^2)+1C=4A+C=4A+C=0,04542 \text{ (9.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{221}=A(2^2+4+2^2)+1^2C=12A+C=0,07782 \text{ (16.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{420}=A(4^2+8+2^2)+0=0,1134 \text{ (23.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{301}=A(3^2+0+0)+1^2C=9A+C=0,06567 \text{ (14.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{401}=A(4^2+0+0)+1^2C=16A+C=0,09402 \text{ (19.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{321}=A(3^2+6+2^2)+1^2C=19A+C=0,10617 \text{ (21.pik)}$$

Böylece 8.pik hariç bütün pikler indislenmiş oldu. Şimdi bu kabuller sonucunda birim

hücre parametrelerini hesaplayabiliriz. Daha önce tanımladığımız  $\frac{\lambda^2}{3a^2}=A$  ve  $\frac{\lambda^2}{4c^2}=C$

denklemleri yardımıyla a ve c parametreleri şu şekilde hesaplanır.  $\frac{\lambda^2}{3a^2}=A$  ise buradan

$$a=13,9766A^\circ$$

$$\frac{\lambda^2}{4c^2}=C \text{ ise buradan,}$$

$c=4,50630A^\circ$  olarak bulunur. Analitik yöntemle elde ettiğimiz sonuçların TREOR90 bilgisayar programından elde ettiğimiz sonuçlarla uyumlu olduğunu kanıtlamak için aşağıda TREOR90 bilgisayar programından elde ettiğimiz sonuçların tablosu verilmiştir. TREOR90 bilgisayar programından elde ettiğimiz birim hücre parametreleri ise  $a=13,9797A^\circ$  ve  $c=4,5056A^\circ$  şeklindedir.

#### 4.4.7. Rombohedral Test

Rombohedral kristal sisteminde, birim hücre eksenleri  $a=b=c$  şeklindedir. Ancak bu üç eksen arasındaki açılar doksan derecen farklıdır. Rombohedral bir yapıda, düzlemler arası uzaklık,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)} \quad 4.16$$

ifadesi ile verilir[17]. Rombohedral sistem ile hegzagonal sistem arasında bazı bağıntılar mevcuttur. Rombohedral sistemin Miller indislerini p, q, r ile temsil edersek bu indislerle hegzagonal sistemin Miller indisleri arasındaki bağıntılar şunlardır,

$$3p = h - k + l, \quad 3q = h + 2k + l, \quad 3r = -2h - k + l \quad 4.17$$

Ayrıca rombohedral sistemin birim hücre parametresi ile hegzagonal sistemin birim hücre parametreleri arasında,

$$a_R^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{9} \quad \text{ve} \quad \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2} \frac{1}{[3 + (\frac{c}{a})^2]^{\frac{1}{2}}} \quad 4.18$$

bağıntıları mevcuttur[4].

Tablo 4.11. (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> için TREOR90 bilgisayar programı sonucu.

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 14									
TOTAL NUMBER OF LINES = 23									
A = 13.979764 .001226 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG									
B = 13.105223 .000616 A BETA = 90.000000 .000000 DEG									
C = 4.505635 .000492 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG									
UNIT CELL VOLUME = 762.48 A**3									
H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS									
FREE PARAM.									
0	1	0	.004047	.004049	-.000002	7.295	7.297	12.1080	
2	0	0	.012144	.012144	.000000	12.654	12.654	6.9900	
2	1	0	.016190	.016194	-.000004	14.620	14.622	6.0540	
0	2	0		.016197			14.623		
2	2	0	.028337	.028341	-.000005	19.382	19.384	4.5760	
0	0	1	.029224	.029229	-.000005	19.686	19.688	4.5060	
0	1	1	.033272	.033278	-.000006	21.020	21.022	4.2230	
1	1	1		.036314			21.971		
0	3	0	.036426	.036443	-.000017	22.006	22.011	4.0360	
1	3	0	.039455	.039479	-.000024	22.914	22.921	3.8780	
2	1	1	.045405	.045422	-.000017	24.606	24.611	3.6150	
0	2	1		.045425			24.612		
1	2	1		.048462			25.435		
4	0	0	.048576	.048578	-.000002	25.465	25.466	3.4950	
2	3	0		.048588			25.468		
4	1	0	.052621	.052627	-.000				

Bu bağıntıları göz önüne alarak rombohedral sistem için  $d$  düzlemler arası mesafe ifadesi Bragg kanununda yerine konulursa,

$$\sin \theta_{pqr} = \frac{\lambda}{4} \left[ \frac{\cos^2 \frac{\alpha}{2}}{a^2 \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{3\alpha}{2}} \right] \{ (p^2 + q^2 + r^2) - [(1 - \tan^2 \frac{\alpha}{2})(pq + qr + pr)] \} \quad 4.19$$

ifadesine ulaşılır. Paroksetin HCL için yukarıda yapılan işlemlerde hekzagonal yapıya uyan bir orana rastlanmamıştır. Bu durumda sistemin rombohedral olduğu da söylenemez.

#### 4.4.8. Ortorombik Test

Ortorombik kristal sisteminde düzlemler arası uzaklık,

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad 4.20$$

ifadesiyle verilir. Bunu Bragg kanununda yerine koyalım,

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} \quad \frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 \frac{1}{a^2} + k^2 \frac{1}{b^2} + l^2 \frac{1}{c^2}$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = h^2 \frac{\lambda^2}{4a^2} + k^2 \frac{\lambda^2}{4b^2} + l^2 \frac{\lambda^2}{4c^2} \quad 4.21$$

ifadesi elde edilir. Burada  $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$ ,  $B = \frac{\lambda^2}{4b^2}$ ,  $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$  ifadeleri 4.21 eşitliğinde

kullanılırsa ortorombik kristal sistemi için,

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \quad 4.22$$

sonucuna ulaşılır. Burada diğer kristal sistemlerinden farklı olarak A, B ve C olmak üzere tespit edilmesi gereken üç bilinmeyen mevcuttur. Bu yüzden ortorombik simetriye sahip bir kristal sistemini belirleyebilmek için diğer sistemlerde yaptığımız gibi bir oran tablosu da oluşturamayız. Bu durumda yapılacak işlemler ilerleyen basamaklarda gösterilmiştir[15].

#### 4.4.9. Hesse-Lipson Metodu

Burada diğ er sistemlere uyguladı ğımız yöntemden farklı bir yol izleyece ğiz. 4.22 formülüne göre,

$$\sin^2\theta_{h00}=h^2A \quad \sin^2\theta_{0k0}=k^2B \quad \sin^2\theta_{00l}=l^2C \quad 4.23$$

sonuçlarına ulaşırız. Bu durumda  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerlerini A, B, C ve Miller indisleri cinsinden,

$$\sin^2\theta_{hkl}=h^2A+k^2B+l^2C \quad 4.24$$

şeklinde yazabiliriz. Bunları kullanarak,

$$\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}=\sin^2\theta_{h_100}+\sin^2\theta_{0k_1l_1}$$

$$\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}=\sin^2\theta_{0k_10}+\sin^2\theta_{h_10l_1} \quad 4.25$$

$$\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}=\sin^2\theta_{00l_1}+\sin^2\theta_{h_1k_10}$$

ifadelerine ulaşırız. Bu sonuçlardan yola çıkarak  $\sin^2\theta_{h00}$ ,  $\sin^2\theta_{0k0}$  ve  $\sin^2\theta_{00l}$  değerlerini bulabiliriz.

$$\sin^2\theta_{h_100}=\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}-\sin^2\theta_{0k_1l_1}$$

$$\sin^2\theta_{0k_10}=\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}-\sin^2\theta_{h_10l_1} \quad 4.26$$

$$\sin^2\theta_{00l_1}=\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}-\sin^2\theta_{h_1k_10}$$

Buradaki bu değerleri belirleyebilirsek A, B ve C'yi dolayısıyla, birim hücre parametrelerini bulmuş oluruz. h, k ve l değerlerini de ğiştirerek yukarıdaki bu ifadeleri ço ğaltmak mümkündür. Hesse-Lipson metodunda toz kırınım desenindeki verilerden ve yukarıdaki denklemlerden yararlanarak olabilecek tüm farklar bir tablo haline getirilmiştir. Bu farkların içerisinde mutlaka 4.26 ba ğıntısına göre  $\sin^2\theta_{100}$ ,  $\sin^2\theta_{010}$  ve  $\sin^2\theta_{001}$  değerleri oluşacaktır. Bu ilkeden yola çıkarak, Paroksetin HCL için ortorombik test uygulamasını gerçekleştirelim.

Öncelikle Paroksetin HCL için verilen kırınım deseni verilerinden elde etti ğimiz  $\sin^2\theta$  değerleri yardımıyla oluşturulan fark değerleri tablo 4.13'de verilmiştir. Bu tablodan

yararlanarak da en yüksek frekanslara karşılık gelen değerler bulunur. Bu değerleri veren tekrar tablosu tablo 4.12’de verilirken Lipson frekans grafiği de şekil 4.8’de verilmiştir.

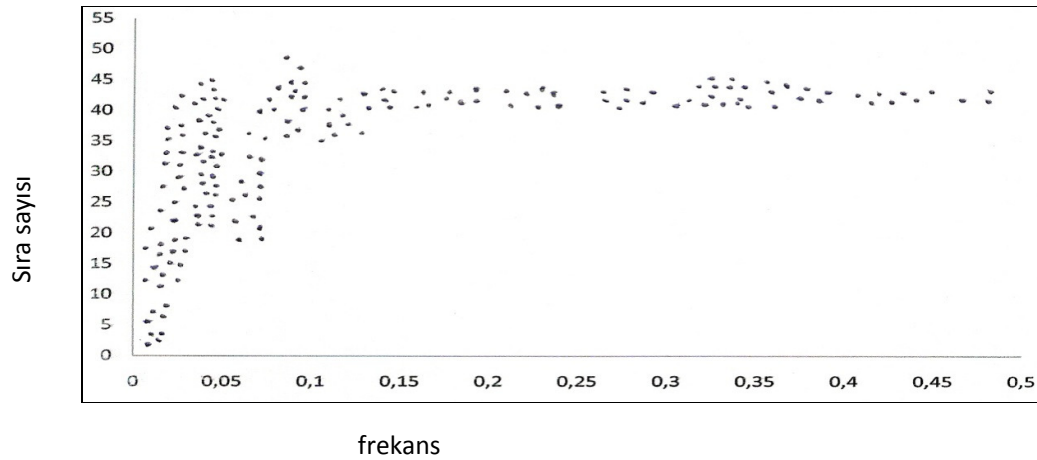
Tablo 4.12 incelendiği zaman 0,0061 değerinin frekansının en yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre,

$\sin^2\theta_{100}=h^2A=A=0,0061$  olduğunu kabul edelim. O zaman,

$\sin^2\theta_{200}=4A=0,0244$  elde edilir ve görüldüğü gibi bu değer indislememiştir. Diğer pikleri de indisleyemediğimiz için numunemizin ortorombik olmadığını söyleyebiliriz.

Tablo 4.12. Paroksetin HCL için tekrar tablosu.

$\sin^2\theta$	Frekans	$\sin^2\theta$	Frekans
0,0061	20 kere	0,0228	11 kere
0,0290	16 kere	0,0410	11 kere
0,0136	14 kere	0,0457	11 kere
0,0030	14 kere	0,0221	11 kere
0,0237	14 kere	0,0179	10 kere
0,0078	13 kere	0,0365	10 kere
0,0052	13 kere	0,0144	10 kere
0,0093	12 kere	0,0266	10 kere
0,0023	11 kere	0,0422	10 kere
0,0118	11 kere	0,0471	10 kere
0,0202	11 kere	0,0186	9 kere



Şekil 4.8. Paroksetin HCL için Lipson grafiği.

#### 4.4.10. Bir Ortorombik Test Uygulaması

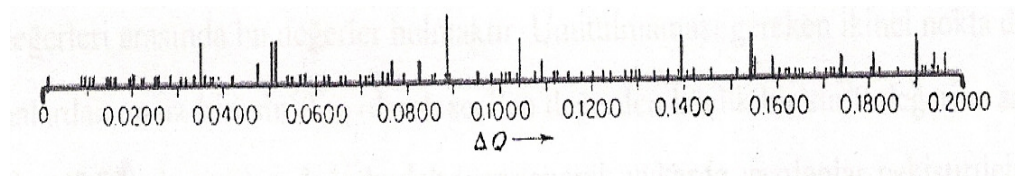
##### Fe<sub>3</sub>C için Ortorombik Testin Uygulaması

Şimdi de ortorombik kristal sistemine sahip olan Fe<sub>3</sub>C numunesi için benzer işlemleri uygulamaya çalışalım. Tablo 4.13'deki ortorombik simetriye sahip bir numuneden elde edilen toz kırınım deseni verileri belirtilirken tablo 4.15'de bu verilerden elde edilen fark tablosu gösterilmiştir. Kırınım deseni verilerindeki d değerlerinden yararlanılarak elde edilen  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerleri tablomuzun birinci sütununa yazılır ve bu  $\sin^2\theta$  değerlerinden sırasıyla birinci  $\sin^2\theta$  değeri çıkarılarak elde ettiğimiz sayı değerleri ikinci sütuna sırasıyla yazılır.

Tablo 4.13. Fe<sub>3</sub>C numunesinin toz kırınım deseni verileri.

No:	2θ	d	No:	2θ	d
1	13,121	6,742	13	37,768	2,380
2	17,415	5,088	14	39,819	2,262
3	19,607	4,524	15	40,096	2,247
4	21,868	4,061	16	40,644	2,218
5	23,662	3,757	17	42,888	2,107
6	26,338	3,381	18	43,760	2,067
7	26,418	3,371	19	44,577	2,031
8	29,535	3,022	20	44,997	2,013
9	31,820	2,810	21	45,888	1,976
10	33,115	2,703	22	48,596	1,872
11	35,251	2,544	23	58,035	1,588
12	37,653	2,387			

Ardından birinci sütundaki bütün  $\sin^2\theta$  değerlerinden ikinci sıradaki  $\sin^2\theta$  değeri çıkartılarak üçüncü sütuna sırasıyla yazılır ve bütün  $\sin^2\theta$  değerlerine bu işlem gerçekleştirilir. Bu şekilde bir fark tablosu oluşturduktan sonra bu tablodaki değerlerin sıklığını veren bir frekans tablosu oluşturulur. Hesse bunun için şekil 4.9'da görülen bir bar grafiği hazırlamıştır. Her bir fark apsis üzerinde düşey bir çizgiyle belirlenmiştir.

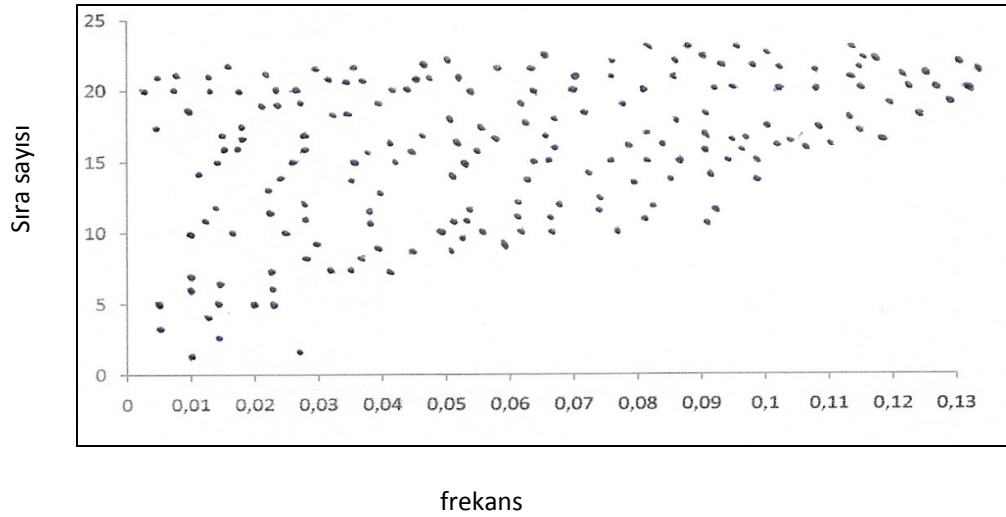


Şekil 4.9. Ortorombik yapıya sahip bir numunenin Hesse bar grafiği.



Eğer verilen bir fark bir kereden fazla meydana gelmiş ise o farka karşı gelen çizginin yüksekliği uygun bir oranda artırılır. Bu çizgiler işaretlenirken deneysel hata oranları da göz önünde bulundurulmalıdır. Yaklaşık bu hata payı  $\Delta \sin^2\theta \approx 0,0004$  kadardır.

Lipson ise Hesse'nin bu yöntemine alternatif olarak farkların frekansını belirlemek için farklı bir grafik geliştirmiştir. Grafiğin yatay ekseninde farkların değerleri belirtilirken dikey ekseninde ise her bir farkın tabloda kaçınıcı sırada bulunduğunu gösteren değerleri belirtilmiştir. Yine deneysel hata payları göz önünde bulundurulmuştur. Tablo 4.15'deki  $\text{Fe}_3\text{C}$ 'nin fark tablosu incelendiğinde en çok tekrarlanan frekans değerleri aşağıdaki gibidir. Denklem 4.26'ya göre  $\sin^2\theta_{100}$ ,  $\sin^2\theta_{010}$  ve  $\sin^2\theta_{001}$  değerleri belirlenecektir.



Şekil 4.10.  $\text{Fe}_3\text{C}$  için farkların frekansını gösteren Lipson grafiği.

Dikkat edilmesi gereken noktalardan biri  $\sin^2\theta_{100}$  olarak belirlediğimiz değer, diğer yansımalar olan  $\sin^2\theta_{010}$  ve  $\sin^2\theta_{001}$ 'in alacağı değerlerden büyük olmaktır. Tablo 4.16'ya göre en çok tekrarlanan 0,0289 değeri  $\sin^2\theta_{100}$  olarak alınır. Bu kabul çerçevesinde  $\sin^2\theta_{100}$ 'a paralel olan  $\sin^2\theta_{h00}$  değerleri de indislenmeye çalışılır. Eğer bu ifadeler de indislenebiliyorsa seçtiğimiz kabulün doğru olma ihtimali yüksektir. Ardından  $\sin^2\theta_{100}$  değerinden daha küçük olan bir değer  $\sin^2\theta_{010}$ 'a karşılık geldiği kabul edilir. Ve bu kabule göre bu sefer de  $\sin^2\theta_{0k0}$  değerleri indislenmeye çalışılır. Eğer  $\sin^2\theta_{0k0}$  değerleri de indislenebiliyorsa bu kabulümüzün de doğru olabileceğini düşünebiliriz.  $\sin^2\theta_{010}$  değerinden daha küçük bir değer  $\sin^2\theta_{001}$  olarak kabul edilir ve bu seferde  $\sin^2\theta_{00l}$  değerlerini indislenmeye çalışılır.

Tablo 4.15. Fe<sub>3</sub>C için fark tablosu.

No:	Sin <sup>2</sup> θ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
1	0,0131																						
2	0,0229	0,0098																					
3	0,029	0,0159	0,0061																				
4	0,036	0,0229	0,0131	0,007																			
5	0,042	0,0289	0,0191	0,013	0,006																		
6	0,0519	0,0388	0,029	0,0229	0,0159	0,0099																	
7	0,0522	0,0391	0,0293	0,0232	0,0162	0,0102	0,0003																
8	0,065	0,0519	0,0421	0,036	0,029	0,023	0,0131	0,0128															
9	0,0751	0,062	0,0522	0,0461	0,0391	0,0331	0,0232	0,0229	0,0101														
10	0,0812	0,0681	0,0583	0,0522	0,0452	0,0392	0,0293	0,029	0,0162	0,0061													
11	0,0917	0,0786	0,0688	0,0627	0,0557	0,0497	0,0398	0,0395	0,0267	0,0166	0,0105												
12	0,1041	0,091	0,0812	0,0751	0,0681	0,0621	0,0522	0,0519	0,0391	0,029	0,0229	0,0124											
13	0,1048	0,0917	0,0819	0,0758	0,0688	0,0628	0,0529	0,0526	0,0398	0,0297	0,0236	0,0131	0,0007										
14	0,116	0,1029	0,0931	0,087	0,08	0,074	0,0641	0,0638	0,051	0,0409	0,0348	0,0243	0,0119	0,0112									
15	0,1175	0,1044	0,0946	0,0885	0,0815	0,0755	0,0656	0,0653	0,0525	0,0424	0,0363	0,0258	0,0134	0,0127	0,0015								
16	0,1206	0,1075	0,0977	0,0916	0,0846	0,0786	0,0687	0,0684	0,0556	0,0455	0,0394	0,0289	0,0165	0,0158	0,0046	0,0031							
17	0,1337	0,1206	0,1108	0,1047	0,0977	0,0916	0,0818	0,0815	0,0687	0,0586	0,0525	0,042	0,0296	0,0289	0,0177	0,0162	0,0131						
18	0,1389	0,1258	0,116	0,1099	0,1029	0,0969	0,087	0,0867	0,0739	0,0638	0,0577	0,0472	0,0348	0,0341	0,0229	0,0214	0,0183	0,0052					
19	0,1438	0,1307	0,1209	0,1148	0,1078	0,1018	0,0919	0,0916	0,0788	0,0687	0,0626	0,0521	0,0397	0,039	0,0278	0,0263	0,0232	0,0101	0,0049				
20	0,1464	0,1333	0,1235	0,1174	0,1104	0,1044	0,0945	0,0942	0,0814	0,0713	0,0652	0,0547	0,0423	0,0416	0,0304	0,0289	0,0258	0,0127	0,0075	0,0026			
21	0,152	0,1389	0,1291	0,123	0,116	0,11	0,1001	0,0998	0,087	0,0769	0,0708	0,0603	0,0479	0,0472	0,036	0,0345	0,0314	0,0183	0,0131	0,0082	0,0056		
22	0,1693	0,1562	0,1464	0,1403	0,1333	0,1273	0,1174	0,1171	0,1043	0,0942	0,0881	0,0776	0,0645	0,0645	0,0533	0,0518	0,0487	0,0356	0,0304	0,0255	0,0229	0,0173	
23	0,2353	0,2222	0,2124	0,2063	0,1993	0,1933	0,1834	0,1831	0,1703	0,1602	0,1541	0,1436	0,1305	0,1305	0,1193	0,1178	0,1147	0,1016	0,0964	0,0915	0,0889	0,0833	0,066

Şimdi  $\text{Fe}_3\text{C}$  örneği için bu indislemeleri gerçekleştirmeye çalışalım. Tablo 4.16'da en yüksek frekansa karşılık gelen değer 0,0289 olarak görünmektedir. Bu değeri  $\sin^2\theta_{100}$  olarak kabul edelim.  $\sin^2\theta_{h00}=h^2A$  idi. O zaman,

$$\sin^2\theta_{100}=A=0,0289$$

$$\sin^2\theta_{200}=4A=0,1156 \text{ (14. pik)}$$

Görüldüğü gibi bu seçimimizle 14.pik indislenmiş oldu. Dolayısıyla seçimimizin doğru olduğu düşünülebilir. Yukarıda belirttiğimiz gibi kural gereği  $\sin^2\theta_{010}$ 'ın değerini  $\sin^2\theta_{100}$ 'ın değerinden daha düşük olan değeri seçerek belirleriz. Ve tekrar tablosunda 0,0289 değerinden sonra gelen küçük sayı 0,0229 değeridir.  $\sin^2\theta_{0k0}=k^2B$  idi. O zaman,

Tablo 4.16.  $\text{Fe}_3\text{C}$  için tekrar tablosu.

$\sin^2\theta$	Frekans
0,0289	10 kere
0,0229	10 kere
0,0131	10 kere
0,0162	8 kere
0,0518	7 kere
0,0390	7 kere
0,0101	6 kere
0,0915	6 kere
0,0814	6 kere
0,0688	5 kere
0,0345	4 kere
0,1043	4 kere
0,0942	4 kere

$$\sin^2\theta_{010}=B=0,0229$$

$$\sin^2\theta_{020}=4B=0,0916 \text{ (11.pik)}$$

bu seçimimizle 11.piki indisleyebiliyoruz. Şimdi de h ve k'lar yardımıyla  $\sin^2\theta_{hk0}$  değerlerini indislemeye çalışabiliriz.

$$\sin^2\theta_{110}=A+B=0,0289+0,0229=0,0518 \text{ (6.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{220}=4A+4B=0,2072 \text{ (bu değer yok)}$$

$$\sin^2\theta_{120}=A+4B=0,1205 \text{ (16.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{210}=4A+B=0,1385 \text{ (18.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{130}=A+9B=0,2350 \text{ (23.pik)}$$

Tabloya tekrar baktığımızda  $\sin^2\theta_{001}$ 'in değeri  $\sin^2\theta_{010}$ 'ın değerinden daha küçük olan değer olmalıdır. Bu değeri de 0,0131 olarak kabul edelim ve yukarıdaki mantığa benzer olarak  $\sin^2\theta_{00l}$  değerlerini indismeye çalışalım.

$$\sin^2\theta_{001}=l^2C=C=0,0131$$

$$\sin^2\theta_{002}=4C=0,0524 \text{ (7.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{003}=9C=0,1179 \text{ (15.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{101}=A+C=0,042 \text{ (5.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{202}=4A+4C=0,168 \text{ (22.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{102}=A+4C=0,0813 \text{ (10.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{103}=A+9C=0,1468 \text{ (20.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{011}=B+C=0,036 \text{ (4.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{022}=4B+4C=0,144 \text{ (19.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{012}=B+4C=0,0753 \text{ (9.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{021}=4B+C=0,1047 \text{ (13.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{111}=A+B+C=0,0649 \text{ (8.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{112}=A+B+4C=0,1042 \text{ (12.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{121}=A+4B+C=0,1336 \text{ ( 17.pik)}$$

$$\sin^2\theta_{211}=4A+B+C=0,1516 \text{ (21.pik)}$$

Bu indismelerden de görüldüğü gibi bütün pikleri indismiş olduk. Sadece 3.pike karşılık gelen değeri indisleyemedik. Birim hücre parametreleri ise aşağıdaki gibidir,

$A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$  idi. Buradan  $a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4A}}$  olur.  $\lambda=1,5406\text{Å}$  da yerine yazılırsa,

$$a=4,53\text{Å}$$

olur.  $B = \frac{\lambda^2}{4b^2}$  idi. Buradan  $b = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4B}}$  olur.

$b=5,09\text{Å}$  olur.  $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$  idi. Buradan  $c = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4C}}$  olur.

$c=6,73\text{Å}$  olarak elde edilir.

Analitik yöntemle elde ettiğimiz kristal sistemi ve birim hücre parametrelerinin ardından TREOR90 bilgisayar programı yardımıyla kristal sistem ve birim hücre parametrelerini elde edip iki sonucu karşılaştırırsak analitik yöntemle TREOR90 bilgisayar programından elde ettiğimiz sonuçların uyumlu olduğunu görürüz. TREOR90 bilgisayar programından elde ettiğimiz verilere göre kristal yapımız ortorombik ve birim hücre parametrelerimizde  $a=4,52\text{Å}$ ,  $b=5,09\text{Å}$ ,  $c=6,74\text{Å}$  şeklindedir. Tablo 4.17'de TREOR90 bilgisayar programı sonuçları verilmiştir.

#### 4.4.11. Monoklinik test

Bu sistem dört bilinmeyen parametre ile belirlenmiştir. Bu sisteme sahip bir numunenin toz kırınım desenini indislemek diğer yüksek simetrik sistemleri indislemekten çok daha zordur. Monoklinik sistemin birim hücre uzunlukları birbirinden farklı, iki açısı doksan derece ve üçüncü açısı da doksan dereceden farklıdır. Monoklinik bir sistemin düzlemler arası uzaklığı,

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl}{ac} \cos \beta} + \frac{k^2}{b^2}} \quad 4.27$$

ile verilir[4]. 4.27 eşitliğini Bragg kanununda yerine koyarsak,

$$\sin^2 \theta_{hkl} = q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 - Dhl \quad 4.28$$

ifadesine ulaşırız. Bu eşitlikte,

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta}, \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2}, \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta}, \quad D = \frac{\lambda^2 \cos^2 \beta}{2ac \sin^2 \beta} \quad 4.29$$

olarak kullanılmıştır. 4.28 eşitliğinde hkl indislerinin yerine  $hk\bar{l}$  indisi kullanılırsa,

$$\sin^2 \theta_{hk\bar{l}} = q_{hk\bar{l}} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhl \quad 4.30$$

ifadesi bulunur. 4.28 ve 4.30 ifadeleri birbirlerinden çıkartılırsa,

$$q_{hk\bar{l}} - q_{hkl} = 2Dhl \quad 4.31$$

eşitliği bulunur. Görüldüğü gibi  $\sin^2 \theta_{hkl}$  değerleri arasındaki farklar 'D' değerinin katları şeklinde olacaktır. Yani bir numunenin kristal yapısının monoklinik olup olmadığını anlamak için kırınım desenindeki  $\sin^2 \theta_{hkl}$  değerlerinin birbirlerine göre farkını alıp bu farklar arasında belli bir oranın olup olmadığına bakılmalıdır. Farkların alınması işlemi zaten bir önceki basamakta ortorombik test uygulanırken yapılmıştı. Ortorombik test yapılırken farkların frekansına bakılmıştı. Bu işlemde yine fark tablosundan yararlanarak farkların arasında belli bir oranın olup olmadığına bakılır. Böyle bir oran varsa sistemin monoklinik kristal sistemine sahip olduğu söylenebilir. Paroksetin HCL'nin fark tablosunda böyle bir oran mevcuttur. Bu durumda sistemin monoklinik yapıya sahip olduğu söylenir.

Paroksetin HCL için yapılan fark tablosu (tablo 4.12) incelendiğinde 0,0033 fark değerlerinin 1, 2, 3, 4, 5 katları bulundu. O zaman numunemiz monoklinik yapıya sahip olabilir diyebiliriz.  $k=0$  düzlemleri için denklem 4.31'den yararlanarak indisleme çalışalım.

$$q_{10\bar{1}} - q_{101} = 2Dhl = 0,0033$$

olur. Ve bu ifadeye göre  $D=0,00165$  değerine eşit olur. A değeri için de,

$$q_{100} = A = 0,00885 \text{ kabulünü yapalım. Buna göre,}$$

$$q_{101} = A + C - D$$

Tablo 4.17. Fe<sub>3</sub>C için TREOR90 bilgisayar programı sonucu.

```

SELECTED BASE LINES (1,2,3) (1,2,4) (1,2,5) (1,3,4) (2,3,4)
(1,2,6)
BASE LINE ONE.(HKL)-MAX=    2    2    2 MAX H+K+L=    3
BASE LINE TWO.(HKL)-MAX=    2    2    2 MAX H+K+L=    4
BASE LINE THREE.(HKL)-MAX=    2    2    2 MAX H+K+L=    4
THIS MAY BE THE SOLUTION !!!
THE REFINEMENT OF THE CELL WILL NOW BE REPEATED
THREE CYCLES MORE. --- GOOD LUCK !

CYCLE RESULTS

.013051 .022918 .028992 .000000 .000000
.000000
.013051 .022918 .028992 .000000 .000000
.000000
.013051 .022918 .028992 .000000 .000000
.000000
NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 21
TOTAL NUMBER OF LINES = 23
A = 4.523988 .000559 A ALFA = 90.000000 .000000
DEG
B = 5.088260 .000331 A BETA = 90.000000 .000000
DEG
C = 6.742765 .000402 A GAMMA = 90.000000 .000000
DEG
UNIT CELL VOLUME = 155.21 A**3
H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC
D-OBS FREE PARAM.
1 0 0 .012977 .013051 -.000074 13.082 13.120
6.7620
0 1 0 .022921 .022918 .000002 17.416 17.415
5.0880
0 0 1 .028992 .028992 .000000 19.607 19.607
4.5240
1 1 0 .035962 .035969 -.000008 21.863 21.865
4.0620
1 0 1 .042037 .042043 -.000005 23.663 23.664
3.7570
0 1 1 .051907 .051910 -.000003 26.339 26.340
3.3810
2 0 0 .052216 .052204 .000012 26.418 26.415
3.3710

```

$$0,01213=0,00885+C-0,00165$$

$$C=0,00493$$

elde edilir.

$$q_{202}=4A+0+4C-4D=4 \times 0,00885+4 \times 0,00493-4 \times 0,00165=0,04852 \text{ (bu değer yok)}$$

$$q_{303}=9A+0+9C-9D=0,10917 \text{ (bu değer yok)}$$

Bu değerler her hangi bir pike karşılık gelmediği için yaptığımız kabuller yanlıştır.  $k=1$  düzlemleri için A, B, C sabitlerini tahmin etmeye çalışalım,

$$q_{11\Gamma}-q_{111}=2Dh_1=0,0033$$

ifadesinden yine  $D=0,00165$  elde edilir.  $q_{110}=A+B=0,00885$  olduęunu dűřünelim.

$$q_{11\Gamma}=A+B+C+D$$

$$0,01414=0,00885+C+0,00165$$

$C=0,00364$  elde edilir. Bu değere göre,

$$q_{002}=4C=0,01456 \text{ (3.pik)}$$

$$q_{003}=9C=0,03276 \text{ (bu değer yok)}$$

$$q_{004}=16C=0,05824 \text{ (22.pik)}$$

böylece 3 ve 22. pikleri indislemiş olduk. şimdi A ve B'yi bulmaya çalışacağız.

$$q_{121}=A+4B+C-D$$

$$q_{120}=A+4B$$

$$q_{121}-q_{120}=C-D=0,00364-0,00165=0,00199$$

Bu fark değeri ise 10. pik ile 11. pik arasında vardır. Bu durumda,  $q_{120}=0,02556$  olsun diyebiliriz.  $q_{120}$  ve  $q_{110}$  yansımaları yardımıyla A ve B sabitlerini bulabiliriz.

$$q_{120}=A+4B=0,02556 \text{ (10.pik)}$$

$$q_{110}=A+B=0,00885 \text{ (1.pik)}$$

$$3B=0,01671 \text{ ise,}$$

B=0,00557 ve A=0,00328 değerleri elde edilir. Bu değerlerden yararlanarak da diğer pikleri indisleyebiliriz.

$$q_{250}=4A+25B=0,01312+0,13925=0,015237 \text{ (4.pik)}$$

$$q_{102}=A+4C+2D=0,00328+0,01456+0,0033=0,02114 \text{ (8.pik)}$$

$$q_{012}=B+4C=0,00557+0,0066=0,01217 \text{ (2.pik)}$$

$$q_{201}=4A+C+2D=0,01312+0,00364+0,0033=0,02006 \text{ (7.pik)}$$

$$q_{122}=A+4B+4C-2D=0,00328+0,02228+0,01456-0,0033=0,03682 \text{ (15.pik)}$$

$$q_{122}=A+4B+4C+2D=0,00328+0,02228+0,01456+0,0033=0,04342 \text{ (19.pik)}$$

$$q_{123}=A+4B+9C+3D=0,00328+0,02228+0,03276+0,00495=0,06327 \text{ (24.pik)}$$

$$q_{124}=A+4B+16C-4D=0,00328+0,02228+0,0584-0,0066=0,0772 \text{ (29.pik)}$$

$$q_{125}=A+4B+25C-5D=0,00328+0,02228+0,091-0,00825=0,10831 \text{ (35.pik)}$$

$$q_{114}=A+B+16C+4D=0,00776+0,00109+0,06624+0,0046=0,07969 \text{ (30.pik)}$$

$$q_{244}=4A+16B+16C-8D=0,01312+0,08912+0,05824-0,0132=0,14728 \text{ (41.pik)}$$

$$q_{103}=A+9C-3D=0,00328+0,03276-0,00495=0,03109 \text{ (12.pik)}$$

$$q_{105}=A+9C+3D=0,00328+0,03276+0,00495=0,04099 \text{ (18.pik)}$$

$$q_{107}=A+49C-7D=0,00328+0,17836-0,01155=0,19319 \text{ (46.pik)}$$

$$q_{114}=A+B+16C-4D=0,00328+0,00557+0,05824-0,0066=0,06049 \text{ (23.pik)}$$

$$q_{306}=9A+36C-18D=0,02952+0,13104-0,0297=0,13086 \text{ (39.pik)}$$

$$q_{117}=A+B+49C-7D=0,00328+0,00557+0,17836-0,01155=0,17566 \text{ (45.pik)}$$

$$q_{263} = 4A + 36B + 9C + 6D = 0,01312 + 0,20052 + 0,03276 + 0,0099 = 0,2563 \text{ (47.pik)}$$

$$q_{141} = A + 16B + C - D = 0,00328 + 0,0924 + 0,00364 - 0,00165 = 0,09439 \text{ (33.pik)}$$

$$q_{202} = 4A + 4C + 4D = 0,01312 + 0,01456 + 0,0066 = 0,03428 \text{ (13.pik)}$$

$$q_{203} = 4A + 9C - 6D = 0,01312 + 0,03276 - 0,0099 = 0,03598 \text{ (14.pik)}$$

$$q_{205} = 4A + 25C - 10D = 0,01312 + 0,091 - 0,0165 = 0,08762 \text{ (32.pik)}$$

$$q_{205} = 4A + 25C + 10D = 0,01312 + 0,091 + 0,0165 = 0,11762 \text{ (38.pik)}$$

$$q_{413} = 16A + B + 9C + 12D = 0,05248 + 0,00557 + 0,03276 + 0,0198 = 0,11061 \text{ (37.pik)}$$

$$q_{401} = 16A + C - 4D = 0,05248 + 0,00364 - 0,0066 = 0,04952 \text{ (20.pik)}$$

$$q_{131} = A + 9B + C - D = 0,00328 + 0,05013 + 0,00364 + 0,00165 = 0,0554 \text{ (21.pik)}$$

$$q_{322} = 9A + 4B + 4C + 6D = 0,02952 + 0,02228 + 0,01456 + 0,0099 = 0,07626 \text{ (28.pik)}$$

$$q_{225} = 4A + 4B + 25C + 10D = 0,01312 + 0,02228 + 0,091 + 0,0165 = 0,1099 \text{ (36.pik)}$$

$$q_{212} = 4A + B + 4C - 4D = 0,01312 + 0,00557 + 0,01456 - 0,0066 = 0,02665 \text{ (11.pik)}$$

$$q_{212} = 4A + B + 4C + 4D = 0,01312 + 0,00557 + 0,01456 + 0,0066 = 0,03985 \text{ (17.pik)}$$

$$q_{231} = 4A + 9B + C + 2D = 0,01312 + 0,05013 + 0,00364 + 0,0033 = 0,07019 \text{ (26.pik)}$$

$$q_{232} = 4A + 9B + 4C + 4D = 0,01312 + 0,05013 + 0,01456 - 0,0066 = 0,08441 \text{ (31.pik)}$$

$$q_{240} = 4A + 16B = 0,01312 + 0,08912 = 0,10224 \text{ (34.pik)}$$

$$q_{242} = 4A + 16B + 4C - 4D = 0,01312 + 0,08912 + 0,01456 - 0,0066 = 0,1102 \text{ (37.pik)}$$

$$q_{442} = 16A + 16B + 4C + 8D = 0,05248 + 0,08912 + 0,01456 - 0,0132 = 0,14296 \text{ (40.pik)}$$

$$q_{245} = 4A + 16B + 25C - 10D = 0,01312 + 0,08912 + 0,091 - 0,0165 = 0,17674 \text{ (45.pik)}$$

$$q_{251} = 4A + 25B + C + 2D = 0,01312 + 0,13925 + 0,00364 + 0,0033 = 0,15931 \text{ (43.pik)}$$

$$q_{259} = 4A + 25B + 81C + 18D = 0,01312 + 0,13925 + 0,29484 + 0,0297 = 0,47691 \text{ (50.pik)}$$

$$q_{421}=16A+4B+C-4D=0,05248+0,02228+0,00364-0,0066=0,0718 \text{ (27.pik)}$$

$$q_{443}=16A+16B+9C-12D=0,05248+0,08912+0,03276-0,0198=0,15456 \text{ (42.pik)}$$

$$q_{506}=25A+36C+30D=0,082+0,13104-0,0495=0,163875 \text{ (44.pik)}$$

$$q_{28\Gamma}=4A+64B+C+2D=0,01312+0,35648+0,00364+0,0033=0,37654 \text{ (48.pik)}$$

$$q_{020}=4B=0,02228 \text{ (9.pik)}$$

$$q_{283}=4A+16B+9C-6D=0,01312+0,08912+0,03276-0,0099=0,39246 \text{ (49.pik)}$$

$$q_{30\Gamma}=9A+C+3D=0,02952+0,00364+0,00495=0,03811 \text{ (16.pik)}$$

$$q_{304}=9A+16C-12D=0,02952+0,05824-0,0198=0,06796 \text{ (25.pik)}$$

Yaptığımız bu seçimlerle 3 pik hariç bütün pikleri indislemiş olduk. Böylece elimizdeki numunenin monoklinik bir yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz. 4.29 denkleminde yararlanılarak a, b, c ve  $\beta$  birim hücre parametrelerini bulabiliriz. b ifadesini bulmak için,

$$B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad 4.32$$

İfadesinden  $\lambda$  ve B'yi yerine koyarsak,

$$b=10,32125A^\circ$$

bulunur. 4.29 denklemindeki A ifadesini veren denklem,

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} \quad 4.33$$

Eşitliğindeki gibidir benzer olarak C ifadesini veren denklem,

$$C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} \quad 4.34$$

idi. D ifadesinin karesini alırsak,

$$D = \frac{\lambda^2 \cos^2 \beta}{2ac \sin^2 \beta} \quad 4.35$$

4.33 ve 4.34 denklemlerinden a ve c'yi çekip 4.35'de yerine koyup D ifadesinin karesini alırsak,

$$D^2 = 4AC \cos^2 \beta \quad 4.36$$

Elde edilir. 4.36 eşitliğinde  $\cos \beta$  terimini yalnız bırakacak şekilde işlem yaparsak,

$$\cos \beta = \frac{D}{2\sqrt{AC}} \quad 4.37$$

eşitliği elde edilir. 4.38 eşitliğinde D, A ve C değerlerini yerlerine yerleştirirsek,

$$\cos \beta = 0,23878$$

değerine ulaşılır. Buradan yola çıkılarak  $\beta = 76,185^\circ$  olarak bulunur. Bulduğumuz  $\beta$  değerinin tümler açısı olan  $103,814^\circ$ 'yi  $\beta$  açısı olarak alabiliriz. Bu kabul sistemimizde bir değişiklik yapmayacaktır. 4.33 denklemindeki A ifadesine bakalım.

Bu eşitlikte  $\beta$  ve A değerleri yerine konulursa,

$$a = 13,8509A^\circ$$

elde edilir. Benzer işlemler c için de yapılacak olursa, 4.33 denkleminde  $\beta$  ve C değerleri yerlerine konulursa,

$$c = 13,1484A^\circ$$

bulunur. Böylece Paroksetin HCL numunesi için a, b, c,  $\beta$  birim hücre parametrelerini analitik olarak indisledik. Ayrıca TREOR90 programından yararlanarak bulduğumuz numunenin birim hücre parametreleri de tablo4.18'de verilmiştir. Sonuç olarak analitik yolla bulduğumuz birim hücre parametrelerinden  $a = 13,8509A^\circ$ ,  $b = 10,3213A^\circ$ ,  $c = 13,1484A^\circ$ ,  $\beta = 103,814^\circ$ 'dir. TREOR90 programını kullanarak elde ettiğimiz birim hücre parametrelerinden  $a = 14,0050A^\circ$ ,  $b = 10,1819A^\circ$ ,  $c = 13,0470A^\circ$ ,  $\beta = 106,840^\circ$  şeklindedir. Karşılaştırma yapıldığında ise analitik yöntemden elde edilen sonuç ile TREOR90 programından elde edilen sonucun uyumlu olduğunu yani sistemimizin

monoklinik olduğunu söyleyebiliriz.

#### 4.4.12. Triklinik Test

Triklinik kristal sistemi simetrisi en düşük olan yapıdır. Hem birim hücre eksen uzunlukları birbirinden farklıdır hem de bu eksenler arasındaki açılar birbirinden ve doksan dereceden farklıdır. Yani triklinik bir sistemin birim hücre parametrelerini toz kırınım deseninden çıkarabilmek için altı bilinmeyen tespit edilmesi gereklidir. Bu işlemi sadece toz kırınım deseninden yararlanarak yapmak hemen hemen imkânsızdır. Triklinik bir sistem için düzlemler arası uzaklık,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad 4.43$$

şeklinde ifade edilir. Burada V birim hücrenin hacmidir ve,

$$\begin{aligned} S_{11} &= b^2c^2 \sin^2 \alpha & S_{12} &= abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ S_{22} &= a^2c^2 \sin^2 \beta & S_{23} &= a^2bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\ S_{33} &= a^2b^2 \sin^2 \gamma & S_{13} &= ab^2c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \end{aligned} \quad 4.14$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad 4.45$$

bağıntıları mevcuttur[18].

Tablo 4.18. Paroksetin HCL için TREOR90 bilgisayar programı sonucu.

```

MAX BETA ALLOWED= 135 DEG.
(020)-SEARCH
SELECTED BASE LINES (1,2,3,4) (1,2,3,5) (1,2,4,5)
BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 2
BASE LINE TWO.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 3
BASE LINE THREE.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 3
BASE LINE FOUR.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 4
SELECTED BASE LINES= 1 3 4 5
SELECTED BASE LINES= 1 2 3 6
SELECTED BASE LINES= 2 3 4 5
SELECTED BASE LINES= 1 2 3 7
THIS MAY BE THE SOLUTION !!!
THE REFINEMENT OF THE CELL WILL NOW BE REPEATED
THREE CYCLES MORE. --- GOOD LUCK !

CYCLE RESULTS

.003084 .005718 .003802 .001993 .000000 .000000
.003085 .005721 .003804 .001997 .000000 .000000
.003084 .005721 .003805 .001996 .000000 .000000
NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 18
TOTAL NUMBER OF LINES = 51
A = 14.000388 .005310 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG
B = 10.184008 .001060 A BETA =106.935043 .021674 DEG
C = 13.053342 .004980 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG
UNIT CELL VOLUME = 1844.02 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS
FREE PARAM.
1 1 0 .008805 10.768
1 0 1 .008879 .008885 -.000005 10.814 10.817 8.1746
-2 0 1 .012152 .012149 .000004 12.658 12.656 6.9876
2 0 0 .012335 12.753
-1 0 2 .014441 .014313 .000128 13.804 13.742 6.4100
1 1 1 .014606 13.883
0 0 2 .015220 .015221 -.000001 14.173 14.174 6.2439
.016234 14.640 6.0458
-2 1 1 .017830 .017870 -.000040 15.347 15.364 5.7688
-1 1 2 .019979 .020035 -.000056 16.252 16.274 5.4497
2 0 1 .020131 16.314
0 1 2 .020904 .020942 -.000038 16.626 16.641 5.3278
1 0 2 .022276 .022296 -.000020 17.167 17.175 5.1611
-3 0 1 .025565 .025571 -.000007 18.401 18.403 4.8177
-1 2 1 .027778 19.188
1 1 2 .027961 .028017 -.000056 19.252 19.271 4.6066
-3 0 2 .030928 .031000 -.000072 20.258 20.282 4.3801
0 0 3 .034345 .034247 .000098 21.360 21.329 4.1565
2 0 2 .035434 .035538 -.000104 21.700 21.732 4.0921
-3 1 2 .036801 .036721 .000080 22.120 22.096 4.0154
0 2 2 .038154 .038105 .000048 22.528 22.514 3.9436
0 1 3 .040021 .039968 .000053 23.080 23.065 3.8505
2 1 2 .041192 .041259 -.000067 23.420 23.439 3.7954
3 1 1 .043252 .043266 -.000014 24.007 24.011 3.7039
1 0 3 .043318 24.025

```

1	1	3	.049152	.049039	.000113	25.618	25.588	3.4745
4	0	0		.049339			25.667	
-1	2	3		.054228			26.932	
-4	1	2	.054291	.054316	-.000025	26.948	26.954	3.3059
1	3	0		.054574			27.019	
0	2	3		.057132			27.658	
-2	0	4	.057234	.057254	-.000019	27.683	27.688	3.2198
-2	2	3		.057493			27.747	
1	3	1	.060379	.060375	.000005	28.449	28.448	3.1348
3	2	1		.060429			28.461	
3	1	2		.060669			28.519	
-2	1	4	.062834	.062975	-.000141	29.034	29.067	3.0730
1	2	3	.066373	.066202	.000171	29.859	29.820	2.9899
0	1	4		.066605			29.912	
0	3	2		.066711			29.937	
-3	1	4	.070431	.070411	.000020	30.780	30.776	2.9025
2	3	1		.071621			31.046	
1	0	4	.072006	.071950	.000056	31.131	31.119	2.8706
4	2	0		.072223			31.179	
-5	0	2		.072356			31.209	
				.075708			31.942	2.7996
1	1	4		.077671			32.365	
3	2	2	.077822	.077832	-.000010	32.397	32.399	2.7613
-5	1	2		.078077			32.452	
3	0	3	.079915	.079961	-.000045	32.842	32.852	2.7249
-2	2	4		.080138			32.889	
0	2	4	.083849	.083768	.000080	33.664	33.647	2.6602
4	2	1		.084011			33.697	
-4	1	4		.084014			33.698	
3	3	1		.089035			34.722	
2	0	4	.089216	.089183	.000033	34.758	34.751	2.5789
1	4	0		.094622			35.830	
1	3	3		.094808			35.866	
1	2	4		.094834			35.872	
2	1	4	.094995	.094904	.000090	35.903	35.885	2.4993
0	0	5		.095131			35.930	
-5	2	2		.095241			35.951	
0	4	1		.095343			35.971	
4	3	0		.100829			37.028	
0	1	5	.100977	.100852	.000124	37.056	37.032	2.4241
-4	2	4		.101177			37.094	
0	4	2	.107109	.106759	.000350	38.207	38.142	2.3537
-1	3	4		.107475			38.275	
-6	0	3	.109370	.109338	.000032	38.624	38.618	2.3292
2	2	4		.112068			39.117	
5	0	2		.112268			39.153	
0	3	4	.112368	.112374	-.000006	39.171	39.172	2.2979
3	0	4		.112584			39.210	
4	3	1		.112616			39.216	
5	1	2	.117764	.117990	-.000225	40.140	40.180	2.2447
0	2	5		.118015			40.185	
1	2	5	.130943	.131077	-.000134	42.429	42.452	2.1287
-2	1	6		.131097			42.455	
-4	4	2	.140130	.140133	-.000003	43.967	43.967	2.0578
4	1	4		.147873			45.231	
-1	5	1	.147974	.147921	.000053	45.247	45.238	2.0025
-2	2	6		.148260			45.293	
-5	0	6		.154212			46.245	
-6	3	1	.154527	.154333	.000194	46.295	46.264	1.9596
3	1	5	.158720	.158539	.000181	46.956	46.928	1.9335

4	3	3		.159023				47.003	
1	4	4		.163488				47.699	
5	3	2		.163759				47.741	
-7	2	1		.163820				47.750	
-5	4	2	.163875	.163894	-.000020	47.759		47.762	1.9028
3	3	4		.164074				47.790	
5	2	3		.164157				47.803	
-7	0	5		.176384				49.667	
-2	1	7	.176605	.176574	.000031	49.700		49.695	1.8330
-2	3	6		.176866				49.739	
5	3	3	.192857	.192763	.000095	52.100		52.086	1.7540
9	1	0		.255497				60.725	
3	5	4		.255612				60.740	
-7	3	6	.255727	.255763	-.000035	60.755		60.760	1.5232
3	0	7		.256117				60.806	
-1	8	2	.380310	.380465	-.000156	76.150		76.168	1.2491
0	0	10		.380524				76.175	
3	8	0	.393903	.393905	-.000002	77.749		77.749	1.2273
5	0	9		.475118				87.148	
10	5	1		.475155				87.152	
-12	3	1	.475322	.475395	-.000073	87.171		87.179	1.1173

## 5. BÖLÜM

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Tezde ilaç etken maddesi olan Paroksetin HCL'nin kristal yapısını incelerken kullanılan analitik yöntemin ve bir bilgisayar programı olan TREOR90'ın verdiği sonuçların uyumluluğu gösterilmeye çalışıldı. Paroksetin HCL başta ARİS ilaç firması olmak üzere birkaç ilaç firmasının daha kullandığı, antidepresan ilaçların etken maddesidir. İlk olarak X-ışınları toz kırınım yöntemi ile toz kırınım deseni elde edilen Paroksetin HCL'nin toz kırınım desenindeki pikleri analitik yöntemle indislemeye çalıştık. Ve bütün kristal sistemleri için yapılan deneme yanımlarla piklerin indislenebildiği tek yapının monoklinik sistem olduğu görüldü. Paroksetin HCL'nin analitik yöntemden ve TREOR90 bilgisayar programından elde ettiğimiz birim hücre parametrelerinin sonuçlarını vermeden önce analitik yöntem sonuçları ve TREOR90 bilgisayar programı sonuçları arasındaki uyumluluğu göstermek için  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  numunelerinin kırınım verileri PDF kütüğünden temin edildi. Bu veriler yardımıyla önce analitik yöntem ardından TREOR90 bilgisayar programı uygulanarak elde edilen birim hücre parametreleri ve kristal sistemleri karşılaştırılarak birbirleriyle uyumlu oldukları bulundu.

$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'in analitik yöntemle kristal sistemi kübik ve birim hücre parametresi  $a=12,1795\text{Å}$  bulunurken TREOR90 bilgisayar programıyla kristal sistemi kübik ve birim hücre parametresi  $a=12,2138\text{Å}$  olarak bulundu. Ve sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

$\text{ZnF}_2$ 'nin analitik yöntemle kristal sistemi tetragonal ve birim hücre parametreleri  $a=4,7054\text{Å}$ ,  $c=3,1343\text{Å}$  bulunurken TREO90 bilgisayar programı ile kristal sistemi tetragonal ve birim hücre parametreleri  $a=4,7108\text{Å}$ ,  $c=3,1317\text{Å}$  olarak bulundu. Yine sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>'ün analitik yöntemle kristal sistemi hekzagonal ve birim hücre parametreleri a=13,9766Å, c=4,50630Å, olarak bulunurken, TREOR90 bilgisayar programı ile kristal sistemi hekzagonal ve birim hücre parametreleri a=13,9797Å ve c=4,5056Å olarak bulundu. Yine sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Fe<sub>3</sub>C'nin analitik yöntemle kristal sistemi ortorombik ve birim hücre parametreleri a=4,53Å, b=5,09Å, c=6,73Å olarak bulunurken, TREOR90 bilgisayar programı ile kristal sistemi ortorombik ve birim hücre parametreleri a=4,52Å, b=5,09Å, c=6,74Å olarak bulundu. Sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir.

NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ·12H<sub>2</sub>O, ZnF<sub>2</sub>, (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C için yaptığımız hesaplamalardan da anlaşılacağı gibi analitik yöntem ve bilgisayar programı TREOR90 birbirleriyle uyumlu sonuçlar vermişlerdir.

Benzer olarak Paroksetin HCL için yapılan analitik yöntemde kristal sistem monoklinik ve birim hücre parametreleri a=13,8509Å, b=10,3213Å, c=13,1484Å, β=103,814° olarak bulundu. TREOR90 bilgisayar programında da kristal sistem monoklinik ve birim hücre parametreleri a=14,5050Å, b=10,1819Å, c=13,0470Å, β=106,840° olarak bulundu.

**KAYNAKLAR**

1. Turton, R., Çeviren: Yoğurtçu, Y.K., Katıların Fiziği, Aktif Yayınevi, Erzurum, 2007.
2. Taylor, J.R., Zafaritos, C.D., Çeviren: Karaoğlu, B., Mordern Fizik, Arte Güven Yayınları, İstanbul, 1996.
3. Wikipedia Vakfı, Elektromanyetik Tayf, Wikipedia, İstanbul, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik\\_tayf](http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_tayf), 2003.
4. Cullity, B.D., Çeviren: Sürmeli, A., X-ışınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul, 1986.
5. Dikici, M., Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayını, Samsun, 1993.
6. Durlu, T., Katıhal Fiziği Giriş, Ankara Üniversitesi Yayını, Ankara, 1992.
7. Kittel, C., Çeviren: Bekir Karaoğlu, Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Kitapevi Yayını, İstanbul, 1996.
8. Semat, H., Albright, J.R., Introduction To Atomic And Nuclear Physics, Chapman And Hall.
9. Cowley, J.M., Diffraction physics, North-holland, Amsterdam, 1995.
10. Blakemore, J.S., Solid State Physics, Florida Atlantic University, s.36, Florida, 1969.
11. Hook, J.R., Hall, H.E., Çeviren: Fevzi Köksal, Katıhal Fiziği, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 2006.
12. Ladd, M.F.C., Structure And Bonding In Solid State Chemistry, Ellis Horwood Publications.
13. Dökücü, İ., Farmakoloji, Diyarbakır Üniversitesi Yayını, Diyarbakır, 1979.
14. ARİS İlaç Firması, paxera 10 mg Prespektüsü.
15. Phill, D.(ed), X-Ray Powder Photography In Inorganic Chemistry, Butterworths Scientific Publications, Londra, 1960.
16. Kumar, V., Cotran, R.S., Robbins, S.L., Basic Pathology, W.B. Saunders Company, A.Division of Harcourt Brace & Comp., London, 1992.
17. Grover, P.K., Ryall, R.L., Dissolved Urate Promotes Calcium Oxalate Crystallization: Epitaxy Is Not The Cause.
18. D'Eye, R., Wait, E., Phill, D., X-Ray Powder Photograpy In Inorganic Chemistry,

Butterworths Scientific Publications, London, 1960.

## EKLER

## Ek-1

ZnF <sub>2</sub> zinc fluoride	2θ	I	h	k	l
a=4.71100 c= 3.13200 Z=2	26.750	100	1	1	0
Color= colorless	34.358	95	1	0	1
Radiation=CuK <sub>α1</sub>	38.168	18	2	0	0
Fitler=beta	39.402	25	1	1	1
λ=1.540598Å°	42.866	10	2	1	0
lattice=tetragonal	52.294	80	2	1	1
	55.080	25	2	2	0
	58.971	18	0	0	2
	62.260	14	3	1	0
	65.849	12	1	1	2
	66.554	20	3	0	1
	69.873	2	3	1	1
	72.423	6	2	0	2
	75.607	4	2	1	2
	79.417	6	3	2	1
	81.690	8	4	0	0
	84.806	4	4	1	0
	84.898	6	2	2	2
	87.850	4	3	3	0
	91.063	12	3	1	2
	91.718	6	4	1	1
	94.006	2	4	2	0
	98.189	2	1	0	3
	101.305	1	1	1	3
	109.937	6	4	0	2
	110.883	8	2	1	3
	112.971	4	5	1	0
	116.553	4	3	3	2
	117.255	6	5	0	1
	123.611	4	4	2	2
	124.778	6	3	0	3
	132.244	6	5	2	1
	135.288	2	4	4	0
	141.628	2	3	2	3
	150.968	4	5	1	2
	157.714	2	6	0	0

## Ek-2

NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 12H <sub>2</sub> O sodyum alum	d	I	h	k	l
a= 12.214Å° Z=4	4.314	100			
Color= colorless	2.962	35			
Radiation=CuK <sub>α1</sub>	3.526	14			
Fitler=beta	7.05	7			
λ=1.540598Å°	1.9077	7			
lattice=cubic	3.263	6			
	2.493	6			

## Ek-3

Fe <sub>3</sub> C	d	I	h	k	l
a=4.524Å° b=5.088Å° c=6.741Å°	6.742		0	0	1
Color= colorless	5.088		0	1	0
Radiation=CuK <sub>α1</sub>	4.524		1	0	0
Fitler=beta	4.061		0	1	1
λ=1.540598Å°	3.757		1	0	1
lattice=orthorhombic	3.381		1	1	0
	3.371		0	0	2
	3.022		1	1	1
	2.810		0	1	2
	2.703		1	0	2
	2.544		0	2	0
	2.387		1	1	2
	2.380		0	2	1
	2.262		2	0	0
	2.247		0	0	3
	2.218		1	2	0
	2.107		1	2	1
	2.067		2	1	0
	2.031		0	2	2
	2.013		1	0	3
	1.976		2	1	1
	1.872		1	1	3
	1.588		1	3	0

## Ek-4

(Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	d	I	h k l
a=13.982Å° c=4.506Å°	12.108		
Color= colorless	6.991		
Radiation=CuK <sub>α1</sub>	6.054		
Fitler=beta	4.576		
λ=1.540598Å°	4.506		
lattice=heksagonal	4.223		
	4.036		
	3.878		
	3.615		
	3.495		
	3.358		
	3.211		
	3.027		
	3.006		
	2.777		
	2.767		
	2.692		
	2.642		
	2.512		
	2.421		
	2.364		
	2.330		
	2.288		

## ÖZGEÇMİŞ

Burcu akmak 1986 yılında Kayseri’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladı. İlköğrenimini TED Kayseri Koleji Vakfı İlkokulunda tamamlayıp, Ahmet Paşa İlköğretim Okulunda başladığı orta öğrenimini Besime Özderici İlköğretim Okulunda sonlandırdı. Lise öğrenimini ise 75.Yıl Cumhuriyet Lisesinde bitirdi. 2004 yılında yüksek öğrenimine başladığı Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.

Adres: Erciyesevler Mahallesi 30 Ağustos Bulvarı Duygu Apartmanı No:7/26.  
Kocasinan/KAYSERİ.

E-posta: burcu\_-cakmak@windowslive.com